

MAI-JUIN 1920

NEUVIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES DE CHIMIE

PAR MM.

A. HALLER, CH. MOUREU

TOME XIII

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e

Ce Recueil paraît tous les mois.

Depuis le 1^{er} janvier 1914 les *Annales de Physique et de Chimie* sont scindées en deux publications mensuelles distinctes, les *Annales de Physique* et les *Annales de Chimie*, chacune des deux publications devant former annuellement deux volumes.

Prix de l'abonnement annuel de chaque publication

France 32 fr. | Union postale 35 fr.

**Prix spécial pour les abonnements mixtes
aux deux publications :**

France 60 fr. | Union postale 65 fr.

PRIX DES COLLECTIONS

Des Annales de Physique et de Chimie

2^e Série (1816-1840) (*rare*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3 ^e Série (1841-1863) avec les Tables	<i>rare</i>
4 ^e Série (1864-1873) avec la Table	400 fr.
5 ^e Série (1874-1883) avec la Table	400
6 ^e Série (1884-1893) avec la Table	400
7 ^e Série (1894-1903) avec la Table	400
8 ^e Série (1904-1913)	400

Prix des Tables vendues séparément :

3 ^e Série, 2 ^e volume seulement (tomes XXXI à LXIX)	10 fr.
4 ^e Série, 1 volume	10
5 ^e Série, 1 volume	10
6 ^e Série, 1 volume	10
7 ^e Série, 1 volume	10

Les auteurs des Mémoires reçoivent gratuitement 50 tirages à part avec la pagination des ANNALES. Ils ne peuvent en faire tirer un plus grand nombre, même à leurs frais, sauf lorsqu'il s'agit de thèse. En aucun cas, les tirages à part ne peuvent être mis dans le commerce.

RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS CHLORÉS DU FORMIATE ET DU CARBONATE DE MÉTHYLE

Par MM. V. GRIGNARD, G. RIVAT et Ed. URBAIN

L'étude de la chloruration progressive du formiate et du chloroformiate de méthyle a déjà été entreprise d'une façon assez détaillée, en 1887, par Hentschell ⁽¹⁾, qui, à côté d'erreurs importantes, a fait bon nombre d'intéressantes remarques.

Cette étude a été reprise récemment par MM. Kling, Florentin, Lassieur et Schmutz ⁽²⁾, en vue de la préparation du chloroformiate de méthyle monochloré que Hentschel n'avait pas réussi à identifier convenablement. Ces chimistes ont précisé les conditions de préparation de ce corps et montré qu'il était toujours associé à une quantité plus ou moins forte de chloroformiate de méthyle dichloré, à peu près inséparable dans les conditions habituelles.

Les recherches qui font l'objet de la présente note ont été déjà sommairement rapportées ⁽³⁾.

Elles nous furent demandées par l'autorité militaire lorsqu'il fut constaté que la méthode industrielle de chloruration qui donnait dans d'excellentes conditions le mélange précédent, ne permettait pas de pousser la chloruration beaucoup

⁽¹⁾ *J. für pr. Ch.*, 1887, p. 99, 209, 305, 468.

⁽²⁾ *C. R.*, 1919, t. CLXIX, p. 1046, 1166; 1920, t. CLXX, p. 111, 234.

⁽³⁾ *C. R.*, 1919, t. CLXIX, p. 1074, 1143.

plus loin et par suite de préparer le chloroformiate de méthyle trichloré ClCOOCCl_3 .

Nous en diviserons l'exposé en deux parties : dans la première, nous indiquerons les conditions dans lesquelles nous avons dû nous placer pour réaliser la chloruration complète du formiate de méthyle ; dans la seconde nous décrirons les composés chlorés que nous avons rencontrés au cours de l'étude précédente.

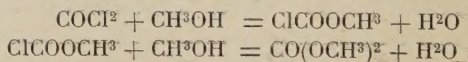
PREMIÈRE PARTIE

ETUDE DES CONDITIONS DE PRÉPARATION DU CHLOROFORMIATE DE MÉTHYLE TRICHLORÉ

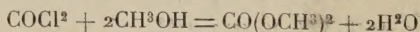
Pour arriver au chloroformiate de méthyle trichloré, on eût pu partir du mélange des dérivés mono- et dichloré fourni par la méthode de M. Kling, mais il était plus rationnel de reprendre l'étude systématique de la chloruration en partant des matières premières commerciales, formiate ou chloroformiate de méthyle.

Chloroformiate de méthyle. — Nous n'avons rien de particulier à dire sur le formiate de méthyle industriel que nous avons utilisé, sauf qu'il contenait de faibles quantités d'un produit supérieur, sans doute du formiate d'éthyle ou de l'acétate de méthyle, dont les dérivés surchlorés ont formé une légère fraction au-dessus du chloroformiate de méthyle trichloré.

Quant au chloroformiate de méthyle, on le prépare facilement par action du phosgène sur l'alcool méthylique, mais la réaction peut aller plus loin :



ou



Quand on opère à basse température, la réaction tend à s'arrêter au chloroformiate, mais si la température s'élève, le carbonate de méthyle se produit abondamment. Or, deux causes interviennent pour provoquer l'élévation de la température : la chaleur dégagée par la réaction et la chaleur de dissolution de l'acide chlorhydrique dans l'alcool. On peut éliminer le second facteur de différentes manières dont la plus simple, lorsqu'on part du phosgène pur, consiste à saturer préalablement l'alcool par l'acide chlorhydrique et à faire réagir le phosgène sur cette solution bien refroidie. Cependant, on peut encore, par ce procédé, obtenir d'assez fortes proportions de carbonate de méthyle, si le contact est trop prolongé entre le chloroformiate et l'alcool.

Au laboratoire, où deux d'entre nous ⁽¹⁾ avaient institué une méthode de préparation du phosgène en partant de l'acide sulfurique ordinaire et du tétrachlorure de carbone, nous utilisions directement le mélange de phosgène et d'acide chlorhydrique ainsi obtenu, en le faisant arriver au bas d'une colonne d'empilages de 2 m. de hauteur et de 8 cm. de diamètre, refroidie intérieurement et extérieurement par un courant d'eau, et dans laquelle coulait lentement l'alcool méthylique. Nous obtenions ainsi un chloroformiate ne contenant pas plus de 5 à 8 o/o de carbonate de méthyle.

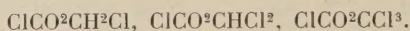
Il faut noter d'ailleurs que malgré la différence relativement assez forte entre les points d'ébullition, il est difficile de séparer, par simple distillation, le chloroformiate (éb. 71°) du carbonate (éb. 91°); aussitôt que la température commence à dépasser 71°, il y a entraînement manifeste du produit supérieur.

En fait, quand on part du chloroformiate, on a toujours, comme impureté, une certaine quantité de carbonate de

(1) V. GRIGNARD et ED. URBAIN, *C. R.*, 1919, t. CLXIX, p. 17.

méthyle et l'on doit s'attendre à rencontrer parmi les produits de chloruration des dérivés de ce dernier corps.

Chloruration du formiate et du chloroformiate de méthyle. — D'après Hentschel, quand on chlore le formiate de méthyle, à la lumière diffuse, le premier terme obtenu est le chloroformiate et, à partir de ce moment, les deux cas sont ramenés à un seul. La chloruration du chloroformiate doit, elle-même, être conduite à la lumière solaire et elle donnera progressivement :



En réalité, Hentschel n'a isolé qu'un mélange inséparable des deux premiers termes (qu'il a considéré d'ailleurs comme un produit défini), et seulement le troisième, à l'état à peu près pur.

Mais, en outre, les recherches de M. Delépine⁽¹⁾ ont montré que tous les mélanges industriels des deux premiers corps contiennent vraisemblablement une quantité notable de formiate de méthyle dichloré, $\text{HCO}^2\text{CHCl}^2$, corps particulièrement peu stable, surtout en présence de certains catalyseurs, comme le perchlorure de fer. Ce produit disparaît d'ailleurs en se chlorant, lors de la chloruration à fond.

La résistance à la chloruration augmente, bien entendu, avec le nombre des atomes de chlore introduits, mais elle n'est pas tout à fait aussi grande que l'affirme Hentschel (*loc. cit.*, p. 100). Ainsi, nous avons pu arriver jusqu'au chloroformiate monochloré, à la lumière diffuse, même faible, à la condition toutefois de relever la température du début jusque vers 75°, alors que le chloroformiate de méthyle bout à 71°; nous reviendrons sur ce point dans la seconde partie.

Pour aller plus loin, il est nécessaire de recourir à des

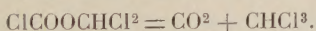
⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 1920, p. 39.

sources d'énergie plus puissantes que la lumière diffuse. Comme on ne peut pratiquement utiliser la lumière solaire, ainsi que l'a fait Hentschel, il était naturel de songer à employer des sources lumineuses suffisamment riches en radiations photochimiques convenables.

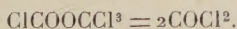
Les expériences de M. Kling et de ses collaborateurs avaient montré que le rayonnement d'une forte lampe à incandescence ne permet d'arriver que très lentement au chloroformiate trichloré. Nous avons vérifié, de notre côté, que la lumière du bec Auer, riche surtout en radiations jaunes et vertes ne fournissait, péniblement, qu'une faible proportion du même produit. Nous avons été ainsi amenés à étudier l'emploi des rayons ultra-violets. Mais auparavant, nous avons essayé, sans succès d'ailleurs, de découvrir un catalyseur chimique de la réaction.

Catalyseurs chimiques. — Nous avons expérimenté les chlorures de sulfuryle et de pyrosulfuryle, le perchlorure de fer, le chlorure d'antimoine, le chlorure de cuivre, le soufre.

Avec les perchlorures de fer et d'antimoine, il y a chloruration manifeste, à la lumière diffuse, mais à partir, semble-t-il, d'une certaine concentration, les composés chlorés formés se décomposent. C'est vraisemblablement le chloroformiate dichloré qui se détruit d'abord, car on a trouvé par distillation des produits obtenus, des quantités notables de chloroforme, engendré, sans doute, par la réaction ⁽¹⁾ :



Nous verrons plus loin qu'en présence de fer, il se dégage aussi du phosgène provenant du dédoublement du chloroformiate trichloré :



(¹) Cette réaction a été observée par HENTSCHEL, en présence de AlCl^3 ; elle a été étudiée avec le chlorure ferrique par M. DELÉPINE et par M. KLING.

En présence de soufre, la chloruration, poursuivie pendant 16 heures, n'a pas permis de dépasser une température d'ébullition de 109° (le chloroformiate trichloré bout à 127°). En rectifiant, la presque totalité passe entre 107° et 108° , avec un faible résidu supérieur dû apparemment à la présence du chlorure de soufre. En refractionnant la portion principale, la majeure partie distille à 108° - 109° . Cette fraction a donné :

$$d_{20} = 1,538, \text{ Cl o/o} = 64,28 \text{ (pour } \text{ClCO}^2\text{CHCl}^2, \text{ Cl o/o} = 65,13).$$

Il semble donc que l'on soit tout près du chloroformiate dichloré dont le point d'ébullition doit être très voisin de celui du dérivé monochloré, d'où l'impossibilité de séparer pratiquement ces deux corps par distillation.

Emploi des rayons ultra-violets. — Devant l'insuffisance des résultats précédents, nous sommes revenus à l'emploi des radiations lumineuses, mais en utilisant les courtes longueurs d'onde. Nous nous sommes servis d'abord de l'arc au fer, puis du brûleur Westinghouse-Cooper-Hewitt, d'un emploi beaucoup plus commode.

Les premières expériences furent faites dans de petits ballons en quartz, ou dans des ballons en verre avec fenêtre en quartz, mais nous reconnûmes rapidement qu'il suffisait d'opérer dans des ballons ordinaires en verre blanc. Ceux-ci, en effet, laissent passer les radiations voisines de $0\ \mu$, 3, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les radiations solaires, et nous nous trouvions ainsi placés, qualitativement tout au moins, dans les mêmes conditions que Hentschel. La vitesse de chloruration n'a pas été modifiée d'une manière sensible par cette simplification.

Nous nous contenterons de décrire le dernier dispositif d'étude adopté. Il se compose d'un petit ballon de 250 ou de 500 cc., à deux ou trois tubulures; la tubulure centrale porte un réfrigérant ascendant, les autres portent le thermo-

mètre et le tube abducteur de chlore. On dispose le brûleur à vapeur de mercure latéralement à quelques centimètres du ballon et à hauteur telle que les radiations puissent agir directement, à la fois sur le liquide et sur la vapeur. Il importe essentiellement, pour éviter les explosions, de chauffer le liquide et de l'irradier avant de faire passer le chlore. Voici, par exemple, deux de nos expériences :

1° On est parti d'un mélange industriel des chloroformiates mono- et dichloré, préalablement rectifié. On a pris la portion principale, 106°-110°, ayant pour caractéristiques : $d'_{19} = 1,500$, Cl o/o = 58,0. 100 g. de ce liquide chauffés à 70°-75°, ont été soumis à l'action d'un lent courant de chlore, dans les conditions indiquées plus haut. Toutes les deux heures, on arrêtait le chlore et on déterminait la température d'ébullition du liquide, puis on laissait refroidir vers 75° avant d'envoyer à nouveau l'halogène. L'opération a été arrêtée au bout de 22 heures ; on avait alors :

$$\text{Eb.} = 125^{\circ}, \quad d_{22,5} = 1,625, \quad \text{Cl o/o} = 71,9.$$

Soumis à la rectification, ce liquide perd un peu d'acide chlorhydrique dissous ; un dixième, environ, passe entre 115°-123° et le reste à 123°-125°.

La portion principale a donné :

$$d_{18} = 1,634, \quad \text{Cl o,o} = 70,14$$

la portion inférieure titre elle-même Cl o/o = 68,92. La théorie pour le chloroformiate trichloré étant Cl o/o = 71,7 et pour le dichloré 65,1, on voit que notre chloruration n'a pas été poussée tout à fait assez loin, mais que nous avons déjà un produit très riche en dérivé trichloré ;

2° Une opération analogue a été faite en partant de 100 g. de formiate de méthyle, mais, au début, nous n'avons chauffé qu'à 30° (le formiate de méthyle bout à 36°), puis nous avons élevé progressivement la température jusqu'à 75°. Nous avons dû chlorer très lentement, au début, pour éviter

de trop grosses pertes par entraînement, en raison de l'insuffisance de nos moyens de condensation. Au bout de 60 heures, environ, nous avons pour le produit brut :

$$\text{Eb.} = 124^{\circ}\text{-}125^{\circ}, \quad d_{20} = 1,636, \quad \text{Cl o/o} = 70,7.$$

Par fractionnement, nous avons obtenu :

118°-123°.	. . .	5,5 o/o
124°-126°.	. . .	85,0
Résidu	. . .	6,3
Pertes (HCl)	. . .	3,2

La portion principale a donné :

$$d_{41} = 1,632, \quad \text{Cl o/o} = 71,4 \text{ (théorie } 71,7).$$

On peut la considérer comme du formiate trichloré sensiblement pur. Nous reviendrons dans la seconde partie sur la préparation de ce produit à l'état pur.

Le résidu, fractionné lui-même, a fourni un portion, 126°-132°, constituée essentiellement par du chloroformiate trichloré dont le point d'ébullition est relevé par un produit supérieur. Celui-ci passe à 132°-135° et titre seulement 69,64 o/o de Cl. Il est donc probable, comme nous l'avons déjà dit, que le formiate de méthyle employé contient, en petite quantité, un produit supérieur, probablement du formiate d'éthyle ou de l'acétate de méthyle, qui s'est chloré incomplètement.

Influence de la température. — Nous avons d'abord pensé qu'il ne pouvait y avoir que des avantages à opérer à température aussi élevée que possible, et qu'il suffirait de se tenir à une dizaine de degrés au-dessous du point d'ébullition du liquide pour éviter un trop fort entraînement. Il n'en est rien. La chloruration marchait d'abord très régulièrement avec, par exemple, une élévation horaire du point d'ébullition de 1/2 degré. Mais lorsque la température d'ébul-

lition atteignait 113° à 114°, on constatait un ralentissement notable de l'élévation horaire et, quand on arrivait vers 117°, il se dégageait en abondance du phosgène, d'où perte importante de matière par décomposition et par entraînement. L'opération fut alors interrompue et la rectification donna à peu près les 2/3 entre 106°-115° (Cl o/o = 64,5), et 1/7 entre 124°-126° (Cl o/o = 70,5); nous avons donc atteint déjà la phase chloroformiate trichloré. Or on n'a trouvé, dans la portion inférieure, ni chloroforme, ni tétrachlorure de carbone, pas de formaldéhyde à côté du phosgène dégagé, ni dans les produits de distillation. On peut donc supposer que c'est uniquement le chloroformiate trichloré qui se dédouble en phosgène, à partir d'une certaine température et sous l'influence de certaines radiations ultra-violettes, vraisemblablement celles de longueur d'onde minimum (4).

Ceci s'accorde parfaitement avec l'observation de Hentschel, que la réaction : $\text{ClCOOCCl}^3 = 2\text{COCl}^2$, est à peu près complète, dans les conditions ordinaires, au-dessus de 300°.

Au contraire, quand on maintient la température au-dessous de 90°, environ, la chloruration marche régulièrement jusqu'au bout, quoiqu'elle devienne plus paresseuse pour la dernière unité de chlore.

Influence du plomb. — Nous avons déjà signalé l'action de certains composés métalliques, essayés comme catalyseurs, mais il était particulièrement important d'examiner l'influence des métaux utilisables pour la construction des appareils industriels, spécialement le plomb et le fer.

Nous avons dit au début que le point de départ de ces recherches fut l'insuccès d'un appareil industriel qui fournissait très bien le mélange des chloroformiates mono- et

(4) Cette expérience a été faite dans un ballon avec fenêtre de quartz.

dichloré, mais fut incapable de porter la chloruration jusqu'au dérivé trichloré. Cet appareil était tout en plomb et éclairé par de puissantes lampes à incandescence.

Après avoir établi la supériorité de l'emploi des lampes à rayons UV, nous pouvions penser que la difficulté était résolue; il n'en fut rien. Quand nous voulûmes, en effet, opérer nous-mêmes dans un appareil en plomb, il nous fut impossible de dépasser le titre de 65,5 o/o de chlore, c'est-à-dire que nous étions arrêtés exactement à la même limite que l'appareil industriel, qui avait atteint très difficilement 65,8 o/o.

Cependant en introduisant dans notre ballon-laboratoire quelques copeaux de plomb, complètement noyés dans le liquide, la chloruration se fit tout aussi bien; en 14 heures, elle permit de passer d'un produit industriel bouillant à 106°, à un produit bouillant à 126°-127° et titrant $\text{Cl } 0/0 = 71,52$; le plomb, d'ailleurs, ne paraissait nullement altéré.

Il était donc vraisemblable que l'anticatalyseur prenait naissance en dehors du liquide, c'est-à-dire par action des vapeurs et plus particulièrement du chlore sur le métal de la coupole. L'analyse spectrale révéla que le plomb de notre chaudière contenait de petites quantités d'argent, d'étain, de bismuth et d'arsenic; le temps nous manquant pour étudier en détail ces divers facteurs, nous nous sommes bornés à porter notre attention sur le chlorure plombique et sur le chlorure d'arsenic.

Le chlorure plombique peut être préparé par la méthode de Friedrich⁽¹⁾ qui consiste à décomposer, à froid, par l'acide sulfurique concentré, le chlorure plombico-ammoniacal, $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, mais la séparation complète de l'acide sulfurique est presque impossible sur de petites quantités. Or cet acide réagit lui-même sur les corps considérés; aussi nous sommes-nous contentés d'étudier l'action catalytique du

(1) *D. Ch. Ges.*, 1893, p. 1434.

chlorure plombico-ammoniacal dont les propriétés, comme agent de chloruration, sont connues ⁽¹⁾ et auquel il est logiquement permis d'attribuer une influence catalytique de même nature, sinon de même intensité, que celle du chlorure plombique

Quand on soumet à la chloruration, dans une chaudière en plomb, le chloroformiate de méthyle industriel qui contient toujours du carbonate de méthyle, on trouve, comme produits de la réaction, lorsque le titre en chlore cesse de s'élever : le chloroformiate de méthyle dichloré avec un peu de trichloré, les carbonates de méthyle tétrachlorés avec, peut-être, un peu des carbonates trichloré et pentachloré. Il y avait donc lieu d'étudier sur chacun de ces corps l'influence du catalyseur.

D'une manière générale, si l'on se contente de mettre ces corps en présence du chlorure plombico-ammoniacal, même à la température de 80°, l'action est très faible, mais si l'on éclaire en même temps avec la lampe à mercure, la réaction devient tout de suite manifeste.

Le chloroformiate de méthyle monochloré, $\text{ClCOOCH}^2\text{Cl}$, ne donne pas de phosgène, mais de l'acide chlorhydrique.

Le chloroformiate dichloré, $\text{ClCO}^2\text{CHCl}^2$, dégage du phosgène (caractérisé par production de diphénylurée), en quantité notable ; en outre, les eaux d'hydrolyse du liquide contiennent du chloroforme (caractérisé par production de phénylcarbylamine).

Avec le chloroformiate trichloré, $\text{ClCO}^2\text{CCl}^3$, on observe, au contraire, un dégagement de chlore (caractérisé par l'eau d'aniline).

Le carbonate de méthyle trichloré bilatéral, $\text{CO} \begin{cases} \text{OCH}^2\text{Cl} \\ \text{OCHCl}^2 \end{cases}$, ne donne qu'un léger dégagement de chlore, mais, dans les

(1) SEYEWETZ, BIOT et TRAWITZ, *Bull.*, 1903, p. 221, 224.

produits d'hydrolyse ⁽¹⁾, on perçoit une odeur poivrée et camphrée due vraisemblablement à la formation d'une trace d'hexachloréthane.

On pouvait se demander, en cette occurrence, si l'absence du carbonate trichloré unilatéral, $\text{CO} \begin{cases} \text{OCCl}^3 \\ \text{OCH}^3 \end{cases}$, dans les pro-

duits de chloruration, n'était pas due à sa grande sensibilité vis-à-vis du catalyseur. Il ne semble pas qu'il en soit ainsi car l'échantillon que nous avons préparé spécialement s'est montré très stable. Après 8 heures d'irradiation, à 75°, en présence du chlorure plombico-ammoniacal, on n'a pu constater aucun dégagement gazeux appréciable. Cependant les eaux d'hydrolyse contiennent nettement du formol, ce qui peut laisser supposer qu'il y aurait eu isomérisation partielle, ou formation d'un groupement — OCH^2Cl par action chlorurante du catalyseur. Il est donc vraisemblable que le carbonate trichloré unilatéral ne se produit pas au cours de la chloruration progressive du carbonate de méthyle ⁽²⁾.

Les deux carbonates de méthyle tétrachlorés (malgré les réserves qu'il y a lieu de faire sur leur véritable constitution, ainsi que nous le verrons dans la seconde partie), ne se comportent pas de la même manière dans les expériences dont il s'agit ici. Le carbonate tétrachloré bouillant à 83°, sous 19 mm., a donné un dégagement peu abondant de phosgène, mais notable d'acide chlorhydrique. Le carbonate tétrachloré bouillant à 93°-94°, sous 20 mm. n'a donné, au

(1) Ces produits contiennent aussi du chloroforme dont nous ne parlons pas ici, parce qu'il se rencontre normalement, comme nous le verrons, en l'absence de toute catalyse.

(2) M. KLING qui a étudié, postérieurement à ces recherches, la chloruration systématique du carbonate de méthyle, n'a pu, en effet, obtenir ce dérivé et il a reconnu que la chloruration du carbonate monochloré allait presque exclusivement dans le sens du carbonate dichloré symétrique.

contraire, ni l'un ni l'autre de ces gaz, mais du chlore, en assez faible quantité d'ailleurs. Dans les deux cas on trouve, après hydrolyse, le produit insaponifiable à odeur poivrée et camphrée (hexachloréthane vraisemblablement), en quantité plus forte qu'avant l'irradiation, sans qu'il y en ait cependant suffisamment pour l'isoler et l'identifier.

Pour compléter l'étude précédente, nous avons examiné le cas du carbonate hexachloré et nous avons constaté qu'un peu au-dessus de son point de fusion (79°), il dégage, à la fois, une faible quantité de chlore et de phosgène.

Notons, enfin, que le catalyseur ne paraît pas se modifier en présence des chloroformiates de méthyle chlorés, tandis qu'il s'altère visiblement en présence des carbonates de méthyle chlorés, sauf le dernier. Il est probable que cette altération se produit lorsque le chlorure plombico-ammoniacal, au lieu de fonctionner simplement comme catalyseur, agit comme chlorurant en cédant une partie de son chlore. Il n'est pas impossible d'ailleurs que le chlore observé dans quelques cas provint, au moins partiellement, du catalyseur lui-même.

Nous avons essayé ensuite dans les mêmes conditions que précédemment, l'action du chlorure d'arsenic sur les chloroformiates di- et trichlorés ; il ne s'est produit aucun phénomène appréciable.

Il semble permis, après ces expériences, de rapporter au plomb les phénomènes observés lorsqu'on opère dans une chaudière de ce métal.

Nous avons vu précédemment que le plomb noyé dans le liquide était sans influence. Mais il est facile de montrer que le catalyseur formé hors du liquide se dissout dans celui-ci et y continue son action destructrice. En effet, nous savons déjà que la chloruration dans le plomb s'arrête vers le titre de 65,5 o/o ; si nous prélevons un échantillon du liquide ainsi obtenu et si nous essayons d'achever sa chloruration dans le verre, nous montons péniblement (en 9 heures) jus-

qu'à 67,6 o/o, sans pouvoir dépasser ce titre. Si l'on prolonge l'action du chlore, le volume du liquide diminue assez rapidement et les gaz dégagés contiennent une forte proportion de phosgène. En rectifiant le résidu dont le point d'ébullition était monté de 130° à 132°, sans modification sensible du titre en chlore, on trouve un mélange de chloroformiates di- et trichloré (environ 2/3) et du carbonate hexachloré cristallisé (environ 1/3). On voit donc que le carbonate de méthyle a pu atteindre le dernier stade de sa chloruration, tandis qu'il reste encore du chloroformiate incomplètement chloré. Ceci est d'accord avec une observation que nous avons déjà faite, que les carbonates de méthyle chlorés se surchlorent plus facilement que les chloroformiates. Mais de la proportion relative des dérivés dans le produit final, on ne peut conclure que les chloroformiates chlorés sont détruits plus rapidement par le catalyseur que les carbonates, car les premiers, notablement plus volatils, sont plus rapidement entraînés par les gaz de la réaction.

Influence du fer. — Les expériences précédentes ont établi l'impossibilité d'opérer dans le plomb; nous avons donc recherché si nous pourrions employer le fer. Les phénomènes observés sont à peu près parallèles à ceux que nous venons de rencontrer.

En présence de petites quantités de fer, ou de substances ferrugineuses (amiante, fibre isolante, etc.) noyées dans le liquide, la chloruration peut être conduite régulièrement jusqu'au bout. Mais en introduisant dans le liquide une petite quantité de tournure de fer affleurant la surface, nous avons assisté à une décomposition rapide, avec dégagement de phosgène. Nous avons d'ailleurs signalé déjà qu'en essayant de catalyser la réaction par le perchlorure de fer, nous avons observé que la chloruration, activée au début, s'arrêtait assez rapidement, en même temps qu'il se dégagait du phosgène.

En partant d'un produit industriel rectifié, bouillant à 106° , après 9 heures de chloruration en présence de 1 o/o de perchlorure de fer, le point d'ébullition, au lieu de s'élever est tombé à 96° . La rectification, accompagnée d'un dégagement de phosgène, permet de séparer une portion assez importante, 45° - 55° , et le reste passe à 107° - 108° , c'est-à-dire qu'il n'y a qu'une faible quantité de chloroformiate dichloré (éb. vers 111°) et pas du tout de trichloré.

Quant à la portion inférieure, soumise à l'hydrolyse alcaline, elle reste presque entièrement insaponifiable et ce résidu est essentiellement constitué par du chloroforme, avec, peut-être, un peu de chlorure de méthylène qui proviendrait de la décomposition catalytique du chloroformiate monochloré.

Le catalyseur ferrique semble donc détruire surtout le chloroformiate dichloré, mais pas assez vite pour empêcher la formation d'une certaine quantité de chloroformiate trichloré qui est, lui-même, dédoublé, au fur et à mesure, en phosgène.

Chloruration dans le grès. — Ne pouvant opérer ni dans le plomb, ni dans le fer, nous avons employé le grès. La Maison Poulenc nous a complaisamment prêté, pour cette étude une jarre à chlore (à large ouverture centrale avec deux tubulures latérales) et nous a fait fabriquer des cloches en verre à rebord droit s'adaptant exactement dans l'ouverture de la jarre. La cloche, fixée par un mastic d'amiante, terre d'infusoires et silicate de soude, constituait un moufle dans lequel était placée la lampe à mercure. Bien entendu, ces cloches étaient suffisamment minces (2 mm. au centre du fond et 1,6 mm. sur la paroi) pour laisser passer sensiblement les radiations contenues dans l'ultra-violet solaire.

Un autre facteur important à considérer, c'est la distance de la lampe au liquide. Par exemple, quand on opère dans des ballons en verre et que l'écartement de la lampe passe de 5 cm. à 30 cm., la durée de la chloruration, toutes choses

égales d'ailleurs, est à peu près doublée. A la vérité, dans notre jarre, les conditions étaient meilleures parce que le mélange de chlore et de la vapeur du liquide à chlorer, baignait complètement le moufle.

Il importe aussi que la partie ascendante du réfrigérant ne contienne ni plomb, ni fer métallique, ni même des substances capables de fournir du perchlorure de fer sous l'action du chlore. C'est ainsi que des tubes en silice ferrugineuse se sont montrés absolument impropres à servir de condenseur à reflux.

Dans l'appareil que nous venons de décrire et avec les précautions indiquées, la chloruration marche très régulièrement. Par exemple, en partant d'un mélange industriel, brut, titrant 62,9 o/o de chlore, et dégageant assez abondamment de l'oxyde de carbone sous l'action du fer (présence de $\text{HCO}^2\text{CHCl}^2$), nous avons, en 30 heures, porté son titre à 70,4 o/o. Le produit obtenu ne donnait plus aucun dégagement gazeux en présence du fer, mais contenait encore environ 13,8 o/o de chloroformiate de dichlorométhyle (dosé par le CO dégagé à l'hydrolyse alcaline, suivant la méthode de M. Delépine ⁽¹⁾). L'hydrogène formique ne résiste donc pas jusqu'à la fin de la chloruration du CH^3 .

Nous avons établi ainsi la possibilité d'arriver régulièrement au chloroformiate de trichlorométhyle, en partant du formiate ou du chloroformiate de méthyle, à condition d'éviter la présence de certains métaux (particulièrement le plomb, le fer, l'antimoine) et aussi d'activer la réaction au moyen d'une source lumineuse suffisamment riche en rayons ultra-violet.

(1) *Bull.*, 1920, p. 39.

II^e PARTIE

ÉTUDE DES DÉRIVÉS CHLORÉS

Dans la première partie de ce Mémoire nous avons indiqué dans quelles conditions il convenait de se placer pour réaliser la chloruration complète du formiate de méthyle. Mais, comme nous l'avons déjà dit, cette recherche, entreprise pendant la guerre, pour répondre à une demande de l'autorité militaire, a été effectuée sur des produits industriels. C'est dire que le chlorformiate de méthyle, utilisé le plus souvent comme matière première, contenait des proportions importantes de carbonate de méthyle (jusqu'à 20, 25 o/o et même davantage), engendré comme nous l'avons vu. Cette circonstance nous a conduits à découvrir, au cours de notre travail, la plupart des dérivés chlorés du carbonate de méthyle qui, en dehors du carbonate mixte de méthyle et de trichlorométhyle et du carbonate hexachloré, étaient encore inconnus. En outre, nous avons pu préciser les conditions d'obtention et isoler, dans un état de pureté assez satisfaisant, les chloroformiates de méthyle monochloré et dichloré que Hentschel ⁽¹⁾ n'avait pu séparer et qui ont été étudiés, un peu avant nous, par MM. Kling, Florentin, Lassieur et Schmutz ⁽²⁾. Nous allons décrire ces différents corps, en faisant remarquer que les circonstances ne nous ont pas permis d'en faire une étude systématique; nous y avons d'ailleurs renoncé lorsque nous avons appris que cette étude était entreprise par M. Kling et ses collaborateurs ⁽³⁾.

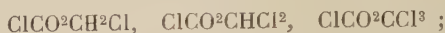
⁽¹⁾ *J. Pr. Ch.*, 1887, p. 99.

⁽²⁾ *C. R.*, 1919, t. CLXIX, p. 1046, 1166.

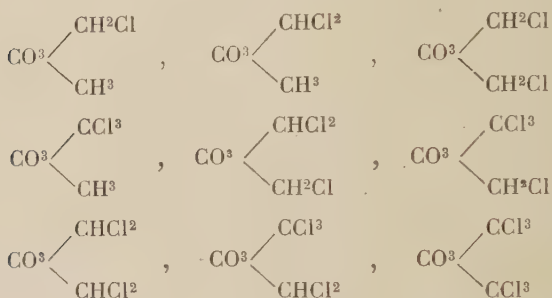
⁽³⁾ A. KLING, D. FLORENTIN et E. JACOB. *C. R.*, 1920, t. CLXX, p. 111, 234.

Théoriquement, la chloruration du chloroformiate de méthyle industriel (contenant du carbonate de méthyle) peut conduire aux composés suivants :

1° 3 dérivés du chloroformiate :



2° 9 dérivés du carbonate de méthyle :



En fait, lorsqu'on réalise la chloruration à la lumière solaire, comme l'a fait Hentschel, ou sous l'influence d'une vive lumière artificielle, le chloroformiate ne donne guère que les deux premiers termes de sa chloruration, pratiquement inséparables, tandis que le carbonate de méthyle donne surtout un produit bouillant vers 179°-180° que Hentschel ⁽¹⁾ a isolé sans réussir à l'identifier et qui est, comme nous allons le voir, constitué essentiellement par le carbonate mixte de monochloro- et de dichloro-méthyle. Pour arriver à préparer et à isoler les différents termes de la chloruration, il est indispensable de se placer dans des conditions particulières que nous indiquerons au fur et à mesure.

I. *Chloroformiate de méthyle monochloré.* — Quand on chlore le chloroformiate de méthyle à la lumière diffuse

(1) *Loc. cit.*, p. 111.

faible ⁽¹⁾ la chloruration est lente, surtout au début, et elle tend à s'arrêter au premier terme de la substitution. La réaction présente trois phases d'activité assez nettes : une phase de début qui correspond à la formation d'environ 15 o/o de dérivé monochloré ; une phase moyenne, de chloruration active, qui s'étend jusqu'à 75 à 80 o/o ; enfin, la phase finale, d'autant plus paresseuse qu'on approche davantage de la saturation relative.

La lenteur de la première phase paraît être due à ce que la température d'ébullition du chloroformiate (71°) est un peu trop basse.

On constate, en effet, que si l'on élève le point d'ébullition du liquide à 75°-76°, soit par addition de 12 à 13 o/o de chloroformiate monochloré, ou par du carbonate de méthyle hexachloré, soit encore par surpression, la chloruration s'accélère immédiatement. On peut remarquer aussi que lorsqu'on a atteint la phase active, la chloruration se poursuit même la nuit, à l'obscurité complète.

En opérant dans les conditions précédentes, avec un chloroformiate bien rectifié et en arrêtant la chloruration lorsque la température d'ébullition atteint 106°, nous n'avons pas réussi cependant, à obtenir un chloroformiate monochloré absolument pur. Après trois rectifications, nous avons isolé un liquide lacrymogène et suffocant, bouillant à 106°5 (non corr.) et dont l'analyse ⁽²⁾ a fourni les chiffres suivants :

$$\begin{array}{l} \text{C} = \left\{ \begin{array}{l} 18,3 \\ 18,2 \end{array} \right. \quad \text{H} = \left\{ \begin{array}{l} 1,56 \\ 1,58 \end{array} \right. \quad \text{Cl} = \left\{ \begin{array}{l} 54,4 \\ 54,4 \end{array} \right. \end{array}$$

$$\text{Pour ClCO}^2\text{CH}^2\text{Cl} \quad \text{C} = 18,60 \quad \text{H} = 1,55 \quad \text{Cl} = 55,03$$

L'identification a été complétée par l'étude des produits

⁽¹⁾ Cette partie de nos recherches a été réalisée pendant l'automne de 1916, sous un préau fermé et sans éclairage artificiel.

⁽²⁾ Tous les dosages de C et H ont été faits au Laboratoire de M. le Professeur MOUREU par M. le Pharmacien aide-major POUGET que nous sommes heureux de pouvoir remercier ici.

d'hydrolyse, suivant la méthode de M. Delépine ⁽¹⁾. On a trouvé : $\text{CH}_2\text{O} = 21 \text{ o/o}$ (théorie 23,26).

$\text{CO} = 9 \text{ cc. o par gr.}$ (théorie pour $\text{ClCO}^2\text{CHCl}^2$, 136 cc.).

On voit que notre produit contient un peu de chloroformiate de méthyle dichloré. Quant à la faiblesse du chlore, elle nous paraît devoir être attribuée à la présence d'une faible quantité de carbonate de méthyle dont le point d'ébullition (91°) n'est pas très éloigné de celui du chloroformiate monochloré. Le produit obtenu, répondrait ainsi, en chiffres ronds, à la composition suivante :

$\text{ClCO}^2\text{CH}_2\text{Cl}$	91 o/o	Théorie	} C = 18,7 CH ₂ O = 21,2 H = 1,6 CO = 9 cc.5 Cl = 54,6
$\text{ClCO}^2\text{CHCl}^2$	7	pour ce	
$\text{CO}(\text{OCH}_3)^2$ (2)	2	mélange	

On peut conclure de là que le chloroformiate de méthyle monochloré doit avoir un point d'ébullition très voisin de $106^\circ 5$, à la pression ordinaire, et une densité voisine de 1,45, à 15° . Son indice de réfraction ne pourra, non plus, s'écarter beaucoup de celui que nous avons mesuré :

$$N_D^{22} = 1,42857, \text{ d'où } \text{RM} = 23,2 \text{ (théorie } 22,9)$$

II. *Chloformiate de méthyle dichloré.* — Lorsqu'on essaie, comme nous l'avons déjà dit, de chlorer à fond le chloroformiate de méthyle, dans une chaudière en plomb, en présence, soit de lampes à incandescence puissantes, soit de lampes à vapeur de mercure, il est impossible de dépasser une teneur en chlore d'à peu près 65,5 o/o, c'est-à-dire que la chloruration semble s'arrêter précisément au chloroformiate de méthyle dichloré ($\text{Cl} = 65,13 \text{ o/o}$).

Nous savons déjà que la chloruration ne s'arrête pas pure-

⁽¹⁾ Bull., 1930, p. 39.

⁽²⁾ Ce carbonate de méthyle pourrait être évité en partant du formiate de méthyle,

ment et simplement, mais que, sous l'influence du chlorure plombique, le chloroformiate trichloré se dédouble en phosgène, au fur et à mesure de sa formation, tandis que le dichloré est lui-même partiellement détruit, avec production de chloroforme.

Si donc l'on prolonge la chloruration pendant un certain temps, après que le phosgène a commencé d'apparaître, on arrive à transformer la totalité du chloroformiate monochloré en dichloré, sans détruire entièrement celui-ci, que l'on peut alors isoler.

Voici, par exemple, les résultats obtenus avec un chloroformiate chloré industriel, à 27 o/o de carbonate de méthyle⁽¹⁾, que nous avons surchloré dans le plomb, jusqu'à 65,7 o/o de chlore. 570 g. du produit brut ont donné :

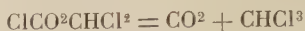
1	49°-61°	sous	120 mm.	61 g. 9
2	61°-69°		120 mm.	242 g. 2
3	60°-64°		83 mm.	69 g. 6
4	61°-80°		75 mm.	27 g. 2
5	101°-102°		60-62 mm.	48 g. 7
6	91°-93°-94°-95°		20 mm.	34 g. 8
7	Résidu liquide			8 g. 3
8	Résidu cristallisé			3 g. 7
	Pertes			73 g. 6

L'abondance des pertes (environ 13 o/o) ne doit pas surprendre ; outre l'acide chlorhydrique dissous, la catalyse de décomposition s'est poursuivie pendant la distillation, sous l'influence d'un peu de chlorure plombique en dissolution.

La première portion est constituée par un mélange de

⁽¹⁾ Cette proportion a été déterminée par une chloruration à fond qui permet de séparer tout le carbonate de méthyle sous forme de son dérivé hexachloré.

chloroforme et de tétrachlorure de carbone, résultant des réactions catalytiques :



Il s'y ajoute du chloroformiate dichloré qui a été entraîné par les gaz (COCl^2 , CO^2 et HCl).

La fraction 2 ⁽¹⁾, de beaucoup la plus importante, a été rectifiée à nouveau et a passé en grande partie à 46° sous 62 mm. L'analyse a donné les résultats suivants :

Trouvé	C = 14,3	H = 0,6	Cl = 64,9
Pour $\text{ClCO}^2\text{CHCl}^2$	C = 14,68	H = 0,61	Cl = 65,13

Nous avons soumis un échantillon de ce produit à M. Delépine qui a trouvé :

CO	105 cm ³ 5 et 106 cm ³ 3 par g.	Théorie 136,4
CH ² O	0,5 et 0,6 o/o	0
CO ²	1 mol. 05	1 mol.

La présence d'un peu d'aldéhyde formique et le léger excès de CO^2 s'expliquent par l'existence d'une faible quantité de chloroformiate monochloré qui abaisse en même temps le CO . Mais il ne faudrait pas prendre le volume d'oxyde de carbone dégagé comme mesure exacte de la pureté de notre produit ; nous avons reconnu en effet que l'hydrolyse donne une faible quantité de chloroforme (caractérisé par transformation en phénylcarbylamine). La décomposition va donc simultanément en deux sens :



Il est, par suite, préférable de se baser sur la production de formaldéhyde qui correspond à la présence de 2,5 o/o, au maximum, de chloroformiate monochloré. Nous pouvons donc

(¹) Les autres fractions seront étudiées plus loin.

admettre, sans erreur notable, que nous avons isolé le chloroformiate de méthyle dichloré. C'est un liquide lacrymogène et suffocant ⁽¹⁾ qui bout à 46° sous 62 mm. et à 111°, avec faible décomposition, à la pression ordinaire. On a trouvé :

$$D_{17} = 1,558; N_D^{22} 1,44322, \text{ d'où } RM = 28,04 \text{ (théorie } 27,85)$$

Nous avons déjà indiqué dans la « Première Partie » que, sous l'influence du chlorure plombico-ammoniacal et des rayons ultra-violets, il dégage du phosgène, de l'acide chlorhydrique, un peu de chlore et, sans doute, de l'oxyde de carbone qui n'a pas été identifié.

Nous avons vérifié, en outre, qu'en présence du chlorure d'aluminium, il se décompose peu à peu en donnant du chloroforme.

Nous avons achevé d'établir sa constitution en le transformant en carbonate de méthyle dichloré dissymétrique dont nous parlerons plus loin.

III. *Chloroformiate de méthyle trichloré.* — La troisième portion du fractionnement précédent titre 68,4 o/o de chlore; c'est un mélange des dérivés di- et trichloré, tandis que la quatrième fraction est constituée par le chloroformiate trichloré, à peu près pur. Nous ne nous arrêterons pas à l'étude de cette fraction, car il nous a paru préférable, pour obtenir le chloroformiate trichloré aussi pur que possible, de partir du formiate de méthyle au lieu du chloroformiate afin d'éviter la présence du carbonate de méthyle hexachloré, très facilement entraînable par ses congénères plus volatils.

Nous sommes donc partis d'un produit industriel à base de formiate que nous avons rectifié; la portion bouillant

⁽¹⁾ Les recherches physiologiques effectuées par M. le Professeur MAYER ont montré qu'il est plus toxique que le dérivé monochloré, mais moins que le trichloré.

à 106° a été soumise à la chloruration jusqu'à ce que le point d'ébullition atteigne 124° (dans la vapeur). Ce résultat a été atteint au bout de 10 heures et la rectification a permis d'isoler à peu près les 5/6 du produit entre 124°-126°, sous 748 mm. Ce distillat titrait Cl o/o = 71,6 et possédait la densité $D_{15} = 1,644$. Redistillé 6 mois plus tard, il a passé intégralement à 125°5-126° (non corr.), sous 744 mm. et sa densité ne s'est pas modifiée, $D_{14} = 1,646$; c'est donc un corps parfaitement stable. L'analyse a donné :

$$\begin{array}{lll} \text{C} = 12,1 & \text{H} = 0,08 & \text{Cl} = 71,8 \\ \text{Pour ClCO}^2\text{CCl}^3 & \text{C} = 12,07 & \text{H} = 0 \quad \text{Cl} = 71,72 \end{array}$$

Il ne dégage pas d'oxyde de carbone à l'hydrolyse. Nous pouvons donc le considérer comme du chloroformiate de méthyle trichloré pur.

On a trouvé $N_D^{22} = 1,45664$, d'où $RM = 33,0$ (théorie 32,8)

Le point d'ébullition et la densité sont plus faibles que ceux indiqués par Hentschel (127°5-128°, corr. et $D_{14} = 1,6525$) parce que le produit du savant allemand a été préparé en partant du chloroformiate et contient par suite un peu de carbonate de méthyle hexachloré dont la présence ne peut se manifester à l'analyse, puisque les deux corps considérés sont, en somme, le dimère et le trimère de COCl^2 .

Le chloroformiate de méthyle trichloré est moins lacrymogène, mais plus suffocant et plus toxique que les deux corps précédents.

IV. *Carbonate de méthyle monochloré.* — Quand on chlore modérément à la lumière diffuse le chloroformiate de méthyle contenant du carbonate, celui-ci passe progressivement à l'état de carbonate monochloré et ce premier atome

de chlore semble se fixer un peu plus difficilement que sur le chloroformiate (4).

Le carbonate de méthyle monochloré est facile à séparer, par distillation fractionnée, du chloroformiate monochloré et de la petite quantité de dichloré qui l'accompagne. C'est un liquide incolore, peu irritant, qui bout à 138° , sous 750 mm., et a pour densité $D_{22,5} = 1,297$

$$N_D^{22} = 1,41160 \text{ d'où } RM = 23,85 \text{ (théorie } 24,08)$$

L'analyse a donné :

Pour CO	$\begin{cases} \text{OCH}^2\text{Cl} \\ \text{OCH}^3 \end{cases}$	C = 28,9	H = 4,1	Cl = 28,5
		C = 28,92	H = 4,05	Cl = 28,49

Il s'hydrolyse facilement dans l'eau tiède en donnant quantitativement de l'aldéhyde formique :

$$\text{Trouvé : } \text{CH}^2\text{O} = 23,85 \text{ o/o, théorie } 24,0.$$

V. *Carbonate de méthyle dichloré dissymétrique.* — Théoriquement, il peut exister deux carbonates de méthyle dichlorés, le symétrique et le dissymétrique. Nous n'avons obtenu que le second et, encore, par voie détournée, car nous ne l'avons pas rencontré dans nos produits de chloruration. Nous avons pu le préparer en partant du chloroformiate de méthyle bichloré, à peu près pur, dans lequel on fait tomber, goutte à goutte, la quantité correspondante d'alcool méthylique pur, à 99 o/o.

Le liquide s'échauffe en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique ; on achève la réaction en chauffant légèrement. Par rectification, sous pression réduite, on isole d'abord une faible portion, entraînée par le dégagement

(4) Nous verrons qu'il n'en est plus de même lorsqu'on pousse la chloruration plus loin

gazeux (HCl et CH^3Cl), puis la majeure partie passe à 48° - 49° sous 18 mm. ; enfin on sépare, au-dessus, une faible fraction relevée par une trace de carbonate trichloré résultant de l'impureté correspondante de la matière première. Le rendement est excellent, à peu près 90 o/o.

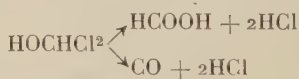
La portion de cœur est un liquide d'odeur aromatique et moins piquante que le carbonate monochloré. L'analyse a donné :

Trouvé :	C = 22,5	H = 2,6	Cl = 44,5
Pour CO $\begin{cases} \text{OCHCl}^2 \\ \text{OCH}^3 \end{cases}$	C = 22,64	H = 2,51	Cl = 44,65

Il présente les caractéristiques suivantes :

$$D_{17} = 1,412; N_D^{22} = 1,42852, \text{ d'où } RM = 29,10 \text{ (théorie } 29,07).$$

Il se décompose notablement quand on essaie de le distiller à la pression ordinaire. Par hydrolyse alcaline, il n'a fourni qu'une trace de formaldéhyde, 3,9 o/o d'acide formique et 122 cm^3 d'oxyde de carbone par gramme. Ceci prouve que le groupement $-\text{OCHCl}^2$ du carbonate de méthyle dichloré se dédouble dans deux sens différents et autrement que dans le chloroformiate de méthyle dichloré :



La deuxième réaction, si elle était seule, donnerait 140 cm^3 d'oxyde de carbone par gramme ; le déficit correspond théoriquement à la formation de 3,7 o/o d'acide formique, ce qui s'accorde complètement avec l'expérience.

Quand on essaie de préparer les deux carbonates précédents avec le mélange habituel des chloroformiates mono- et dichloré, on arrive, comme avec les matières premières, à un mélange inséparable.

VI. *Carbonate mixte de monochloro- et de dichlorométhyle.* — Nous avons vu, un peu plus haut (§ IV) que par une chloruration modérée du chloroformiate de méthyle industriel, à la lumière diffuse, on obtient, à côté du chloroformiate monochloré, le carbonate monochloré. Si l'on essaie d'aller plus loin, le chlore se porte de préférence sur le carbonate, de sorte que le mélange s'enrichit peu en chloroformiate dichloré, tandis que le carbonate monochloré disparaît et est transformé en un carbonate trichloré, sans que l'on puisse saisir le carbonate dichloré intermédiaire.

Aussi avons-nous trouvé presque exclusivement ce carbonate trichloré dans les produits industriels à base de phosgène, obtenus en chlorant le chloroformiate technique sous l'influence d'une lumière artificielle assez vive. Par exemple, un des échantillons qui nous ont servi pour nos recherches, donnait par deux rectifications à la colonne :

55°-56° sous 100 mm.	65,5 o/o
90°-97°-98° sous 55 mm.	27,2
Pertes	7,3

La première portion redistille intégralement entre 106°-110°; elle a $D_{19} = 1,500$ et titre $\text{Cl o/o} = 58,0$. C'est le mélange inséparable des chloroformiates mono- et dichloré, tel qu'on l'obtient habituellement dans ces conditions.

La portion au-dessus passe à peu près entièrement à 177°-179°, sous la pression ordinaire, et à 96°, sous 45 mm., et elle ne laisse qu'un très faible résidu incristallisable (pas de carbonate hexachloré).

C'est un liquide d'odeur encore moins piquante que les deux précédents, moins aromatique également. Son analyse a donné :

Trouvé	$\text{C} = \begin{cases} 18,1 \\ 18,4 \end{cases}$	$\text{H} = \begin{cases} 1,6 \\ 1,6 \end{cases}$	$\text{Cl} = 55,1$
Pour $\text{C}^3\text{H}^3\text{O}^3\text{Cl}^3$	$\text{C} = 18,60$	$\text{H} = 1,55$	$\text{Cl} = 55,03$

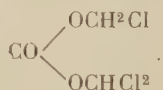
En outre :

$$D_{18} = 1,553 \quad N_D^{22} = 1,45414 \quad \text{d'où} \quad \text{RM} = 33,76 \text{ (théorie } 33,97).$$

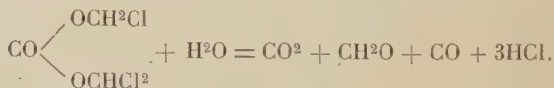
C'est certainement le produit que Hentschel (*loc. cit.*, p. 111) a obtenu dans des circonstances analogues, mais qu'il n'a pu purifier complètement et auquel il a attribué la formule invraisemblable, $C^8H^9Cl^7O^8$, quoiqu'il eût obtenu, cependant, par la densité de vapeur, une valeur voisine du véritable poids moléculaire, 193,5.

Il est facile d'établir la constitution de ce corps.

La preuve que nous avons l'enchaînement du carbonate de méthyle résulte de ce fait qu'en le chlorant à fond, on transforme intégralement ce corps en carbonate de méthyle hexachloré, fusible à 79^0 . Quant à la position des atomes de chlore, elle se déduit d'une réaction déjà observée par Hentschel, qui est la production d'aldéhyde formique, d'oxyde de carbone et de gaz carbonique, par hydrolyse. Ceci implique l'existence, à la fois, d'un groupement $-OCH^2Cl$ et d'un groupement $-OCHCl^2$ et par suite la constitution



L'hydrolyse normale de ce corps (en considérant comme normale la production quantitative d'oxyde de carbone aux dépens du groupement $-OCHCl^2$) devrait donner :



soit : $\text{CH}^2\text{O} = 15,5 \text{ o/o}$, $\text{CO} = 115 \text{ cm}^3 \text{ par gr.}$

En fait, dans une série d'essais, nous avons trouvé, à côté d'une faible quantité de chloroforme : $\text{CH}^2\text{O} = 12,3 \text{ à } 12,5 \text{ o/o}$, $\text{CO} = 126 \text{ à } 128 \text{ cm}^3$, $\text{HCO}^2\text{H} = 0$. Il y a donc excès de CO, environ 11 o/o, et déficit de formaldéhyde, à peu près 20 o/o. Il est assez difficile de préciser la cause de ces résultats. On doit d'abord se demander si notre produit, malgré la fixité de son point d'ébullition, n'est pas souillé d'une quantité

notable d'autres produits de chloruration dont le point d'ébullition est voisin.

La présence du carbonate de méthyle dichloré symétrique qui, d'après M. Kling, bout à 175^0-176^0 n'est pas admissible, car sa présence abaisserait nettement le titre en Cl et agirait en sens inverse des faits observés, il donne, en effet, à l'hydrolyse, 0 de CO et 37,7 o/o de CH^2O .

Le carbonate tétrachloré symétrique dont l'hydrolyse doit donner, théoriquement : $\text{CH}^2\text{O} = 0$, $\text{CO} = 194 \text{ cm}^3$ par g., agirait bien dans le sens observé, mais pour expliquer nos résultats, notre produit devrait en contenir 20 o/o, proportion qui relèverait le titre du chlore de 1,5 o/o; cette hypothèse est donc incompatible avec nos analyses.

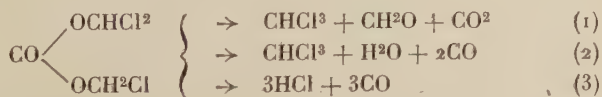
Le déficit de CH^2O pourrait, peut-être, résulter partiellement d'une petite quantité du carbonate mixte de méthyle et

de trichlorométhyle isomère, $\text{CO} \begin{cases} \text{OCH}^3 \\ \text{OCCl}^3 \end{cases}$, bien que nous

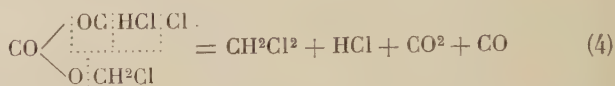
n'ayons pu l'isoler des produits de chloruration, comme devrait le permettre son point d'ébullition sensiblement moins élevé (161^0-163^0). La présence de ce corps entraînerait d'ailleurs un déficit simultané d'oxyde de carbone.

Il paraît donc légitime de rechercher la cause de l'anomalie observée dans une perturbation de l'hydrolyse, plus ou moins analogue à celle que nous avons déjà rencontrée avec le carbonate de méthyle dichloré dissymétrique.

La production du chloroforme semblerait devoir s'expliquer par la réaction (1) qui ne modifie pas CH^2O et diminue CO; mais il est possible aussi d'admettre les réactions (2) et (3) qui diminuent CH^2O et augmentent CO :



Cependant, avec ces deux dernières réactions, la production d'oxyde de carbone ne correspond pas à la perte de formaldéhyde, elle est trop forte (surtout avec la 3^e). Mais il est une quatrième hypothèse qui mérite d'être envisagée, c'est celle qui correspond à la production de chlorure de méthylène à côté du chloroforme :



A la vérité, nous n'avons pas vérifié la présence du chlorure de méthylène, mais elle n'a rien d'in vraisemblable. Et si nous admettons que les réactions (2) et (4) se produisent également, chacune sur 10 o/o du produit considéré, nous trouvons que l'hydrolyse doit nous donner :

$$\text{CH}_2\text{O} = 12,4 \text{ o/o} \qquad \text{CO} = 126,5 \text{ cm}^3 \text{ par g.}$$

c'est-à-dire très sensiblement ce que nous avons observé.

L'hydrolyse de ce carbonate trichloré aurait donc besoin d'être étudiée de plus près, surtout pour vérifier si, dans certaines conditions, il se produit du chlorure de méthylène dont la présence confirmerait notre hypothèse.

VII. Carbonate mixte de méthyle et de trichlorométhyle.

— Ce corps a été préparé pour permettre la comparaison avec l'isomère précédent et donner encore plus de certitude à la constitution que nous lui avons assignée. Il a déjà été obtenu et étudié par Hentschel (*loc. cit.*, p. 103. 314) et nous l'avons reproduit par le même procédé qui consiste à faire réagir l'alcool méthylique, avec précaution d'abord, puis à reflux pendant quelques instants, sur le chloroformiate de méthyle trichloré. Le rendement est un peu moins bon que pour le carbonate dichloré dissymétrique ; il n'a pas dépassé 75 o/o. C'est un liquide fortement lacrymogène qui bout à 59°5-60°, sous 16 mm., et à 161°-163°, à la pression ordinaire, en déga-

geant un peu de phosgène, comme l'avait déjà remarqué Hentschel. Et ceci explique le léger déficit rencontré dans notre dosage de chlore :

Trouvé : Cl 0/o = 54,55 ; Théorie : 55,03.

Le carbonate trichloré unilatéral se distingue nettement de son isomère par son point d'ébullition inférieur de 15° à 16°, par sa densité plus faible, $D_{47} = 1,525$, par ses propriétés lacrymogènes et par ce fait qu'il ne s'hydrolyse pas sensiblement par la soude, à froid, et ne dégage aucun gaz.

VIII. — *Carbonates de méthyle tétrachlorés.* — Les carbonates de méthyle tétrachlorés ont été rencontrés parmi les produits de chloruration de chloroformiates industriels dans une chaudière en plomb. Revenons au fractionnement indiqué au § 2 et dont nous avons examiné seulement les quatre premières portions.

Les fractions 5 et 6 présentent des points fixes. Ce sont des liquides légèrement sirupeux, d'odeur faiblement aromatique et piquante, rappelant, en outre, un peu l'odeur du phosgène.

La fraction 5 distille à 101°-102°, sous 60 mm., et à 83°, sous 19 mm. Elle a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Trouvé :	C = 15,5	H = 0,9	Cl = 62,4
Pour $\text{CO}_3(\text{C}^2\text{H}_2\text{Cl}_4)$	C = 15,78	H = 0,88	Cl = 62,28

En outre : $D_{18} = 1,626$, $N_D^{22} = 1,46192$

d'où RM = 38,78 ; Calculé 38,92.

La fraction 6 qui distille à 93°-94°, sous 20 mm., répond très sensiblement à la même composition :

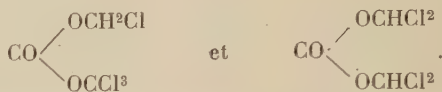
Trouvé :	C = 15,4	H = 0,9	Cl = 62,2
----------	----------	---------	-----------

De plus : $D_{18} = 1,634$ $N_D^{22} = 1,46421$

d'où RM = 38,60 ; Calculé : 38,92.

Nous sommes donc bien, semble-t-il, en présence de deux

carbonates tétrachlorés isomères distillant à 10^0 ou 11^0 d'intervalle. Or la théorie prévoit précisément les deux isomères suivants :



D'après ce que nous savons déjà sur les propriétés physiques d'isomères du même type, c'est le composé symétrique qui doit bouillir le plus haut et avoir la plus forte densité ⁽¹⁾.

Nous serions conduits ainsi à admettre que le produit bouillant à 83^0 sous 19 mm. est le carbonate tétrachloré dissymétrique, et celui qui bout à 93^0 - 94^0 , sous 20 mm., le carbonate tétrachloré symétrique. Mais si nous examinons les phénomènes d'hydrolyse, ces considérations perdent toute leur netteté.

Théoriquement, le dérivé dissymétrique doit donner :

$$\text{CH}_2\text{O} = 13,1 \text{ o/o} \quad \text{CO} = 0$$

le symétrique donnerait au contraire :

$$\text{CH}_2\text{O} = 0 \quad \text{CO} = 194 \text{ cm}^3 \text{ par g.}$$

Or, notre premier produit a donné :

$$\text{CH}_2\text{O} = 0,44 \text{ o/o} \quad \text{CO} = 163 \text{ cm}^3 \text{ 5} \quad \text{HCO}^2\text{H} = 0,94 \text{ o/o}$$

et le deuxième :

$$\text{CH}_2\text{O} = \text{traces} \quad \text{CO} = 136 \text{ cm}^3 \quad \text{HCO}^2\text{H} = 2,1 \text{ o/o.}$$

Dans les deux cas, il y a production d'un peu de chloroforme (caractérisé sous forme de phénylcarbylamine) et dans le dernier on perçoit une légère odeur camphrée analogue à

⁽¹⁾ Nous avons déjà vu pour les carbonates trichlorés que le plus dissymétrique est aussi le moins dense et celui qui bout le plus bas. La différence est extrêmement nette entre les deux carbonates dichlorés : le symétrique bout à 176^0 et a : $D_{15} = 1,480$; le dissymétrique bout vers 147^0 et a : $D_{15} = 1,421$ (KLING).

celle de l'hexachloréthane. Il semble donc que, dans les deux cas, on soit surtout en présence de groupements — OCHCl^2 qui engendrent l'oxyde de carbone et peuvent aussi donner, normalement, de l'acide formique (¹).

Cependant la différence des points d'ébullition et des densités est très nette et on ne peut guère songer à l'expliquer en admettant des mélanges, pour le terme inférieur, avec le carbonate trichloré (²), pour le terme supérieur, avec les carbonates pentachloré ou hexachloré. Les quantités de ces corps qui seraient nécessaires pour expliquer les résultats des hydrolyses, troubleraient profondément les analyses qui sont, comme on l'a vu, très satisfaisantes.

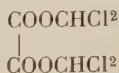
Nous ne saurions prétendre, évidemment, que nos distillations fractionnées, même à la colonne Vigreux, dans le vide, aient pu séparer complètement deux isomères aussi voisins, mais même dans l'hypothèse d'un mélange de ceux-ci, nos réactions d'hydrolyse restent anormales. Il est alors permis de penser qu'au moment de l'hydrolyse, il se produit des phénomènes de transposition ou des morcellements, faciles à imaginer, qui dénaturent complètement l'allure de ce phénomène. Ce n'est pas, en effet, la première fois que des anomalies sont observées sur des corps du même type : nous avons déjà signalé, tout à l'heure (en note) l'observation de Malaguti sur l'acétate de dichlorométhyle ; le même savant a étudié également (³) l'oxalate de méthyle tétrachloré auquel,

(¹) Par exemple, $\text{CH}^3\text{COOCHCl}^2$ ne donne, par hydrolyse, que des acides formique et acétique et pas d'oxyde de carbone (MALAGUTI, *Ann. Ch. Ph.*, 1839, t. LXX, p. 381). Nous avons d'ailleurs déjà rencontré simultanément les deux réactions dans le cas du carbonate dichloré unilatéral.

(²) Même en admettant qu'il n'y a pas trace de carbonate tétrachloré dissymétrique, producteur de CH^2O , la quantité de carbonate trichloré bilatéral ne saurait dépasser la proportion correspondante au CH^2O d'hydrolyse, soit au maximum 3 o/o, alors que pour expliquer le déficit de CO , il en faudrait au moins 35 o/o.

(³) *Ann. Ch. et Ph.*, 1839, t. LXX, p. 383.

il attribue, à juste titre, semble-t-il, la formule symétrique,



car il ne donna pas trace de gaz carbonique à l'hydrolyse. Or cette hydrolyse se fait avec dégagement d'oxyde de carbone pur, tandis que dans l'eau on trouve de l'acide oxalique et de l'acide chlorhydrique, « sans aucune trace d'acide formique ». Et l'auteur se pose la question : « Mais pourquoi, dans l'acétate de méthylène, l'oxygène, en remplaçant le chlore, forme-t-il de l'acide formique, et ne détache-t-il pas le carbone des autres éléments, pour former de l'oxyde de carbone, comme dans l'oxalate de méthylène ? »

Bien entendu, dans notre cas, le phénomène serait encore plus complexe, mais il n'y a là rien d'in vraisemblable.

Notons toutefois qu'au cours de leurs recherches sur le même sujet, M. Kling et ses collaborateurs (*loc. cit.*) semblent avoir préparé le carbonate tétrachloré, dissymétrique par le procédé rationnel qui doit permettre d'éviter l'isomérisie, c'est-à-dire par chloruration ménagée du carbonate de méthyle trichloré unilatéral. Le produit ainsi obtenu donnerait (communication privée) une hydrolyse normale. Mais nous nous trouvons alors en présence d'une autre anomalie ; les deux carbonates tétrachlorés décrits par ces auteurs n'obéissent plus à la relation physique entre la symétrie de la molécule, d'une part, le point d'ébullition et la densité, d'autre part. Leur carbonate tétrachloré symétrique bouillirait en effet, à 105°-106°, sous 50 mm. avec $D_{15} = 1,618$, tandis que leur tétrachloré dissymétrique bouillirait à 110°, sous 50 mm., avec $D_{15} = 1,631$.

IX. *Carbonate de méthyle pentachloré.* — Nous n'avons pas réussi à isoler convenablement le dérivé pentachloré. Au dessus des carbonates précédents dans le fractionnement du § II, on ne trouve plus qu'un faible résidu qui abandonne par

refroidissement des cristaux de carbonate hexachloré. Le liquide essoré et redistillé passe à 98° - 104° sous 14 mm. (5 g.); par refroidissement à -15° , il n'abandonne plus de cristaux, même en amorçant. C'est un liquide huileux d'odeur aromatique et douceâtre, mais rappelant en même temps le phosgène. Il ne contient que 64,96 o/o de Cl, la théorie pour $\text{CO}^3(\text{C}^2\text{HCl}^5)$ exigeant 67,6 o o. Nous disposions de trop peu de substance et le temps nous manquait pour pousser plus loin cette étude.

X. *Carbonate de méthyle hexachloré.* — Le carbonate de méthyle hexachloré est le terme ultime de la chloruration. On l'obtient immédiatement et exempt d'autres carbonates chlorés, toutes les fois qu'on réalise la chloruration à fond du chloroformiate de méthyle industriel, préparé avec le phosgène. La séparation est alors extrêmement facile; aussitôt que le chloroformiate trichloré est distillé, sous pression réduite, le résidu se prend en masse cristalline. Il suffit de faire recristalliser dans l'éther anhydre pour obtenir le perchlorocarbonate de méthyle en magnifiques cristaux facilement volatils, fusibles à 79° , identiques à ceux obtenus par Counciler⁽¹⁾ en chlorant le carbonate de méthyle au soleil. Leur odeur est d'abord un peu éthérée, mais elle devient bientôt irritante et rappelle celle du phosgène, quoique moins puissante que celle du chloroformiate de méthyle trichloré [Rappelons que ces deux corps représentent du phosgène condensé $(\text{COCl}^2)^2$ et $(\text{COCl}^2)^3$].

Le perchlorocarbonate de méthyle bout à 117° sous 36 mm., et à 105° , sous 22 mm.; sa densité à l'état fondu est $D_{80} = 1,629$.

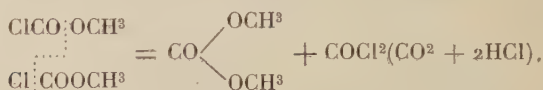
Il est capable dans certaines conditions de réagir comme du phosgène, de se dépolymériser, pourrait-on dire. Ainsi, en le traitant par l'eau d'aniline, il donne très abondamment

(1) *D. Ch. Ges.*, 1880, p. 1697.

de la diphénylurée ⁽¹⁾ ; traité par le phénate de sodium, il donne, sans difficulté, le carbonate de phényle.

Remarquons en terminant que la présence du perchloro-carbonate dans le chloroformiate de trichlorométhyle industriel ⁽²⁾ ne prouve pas que l'on soit parti du phosgène et de l'alcool méthylique. Le carbonate de méthyle peut, en effet, avoir une autre origine que la réaction secondaire de ces deux corps.

Counciler (*loc. cit.*) a obtenu le carbonate de méthyle en chauffant, à reflux, le chloroformiate humide sur du bioxyde de plomb ; d'autre part le *Dictionnaire* de Wurtz (t. I, p. 753) indique parmi les méthodes générales de préparation des éthers carboniques, l'action de l'eau sur les chlorocarbonates. La réaction est la même dans les deux cas, sauf qu'elle est peut-être catalysée par le bioxyde de plomb :



Il est permis de supposer que dans des appareils industriels en plomb (ou même en grès), en présence d'un peu d'humidité accidentelle, ce processus réactionnel peut se réaliser sur le chloroformiate qui est la première phase de chloruration du formiate de méthyle. C'est ce qu'a démontré d'ailleurs un accident survenu au cours d'une fabrication industrielle. Pendant une période d'arrêt, en hiver, un réfrigérant s'étant légèrement fendu sous l'influence de la gelée, l'eau s'infiltrait et était entraînée, en petite quantité, par le chloroformiate, dans la chaudière en plomb où s'effectuait la chloruration. A partir de ce moment, on ne fit plus que du

(1) M. KLING a reconnu que cette réaction était quantitative (comm. priv.).

(2) Les produits allemands que nous avons examinés contenaient des quantités assez variables de carbonate hexachloré, depuis 1, 2 jusqu'à 14,3 o/o.

carbonate de méthyle hexachloré, à tel point qu'après une courte période de remise en marche, il suffit d'amorcer le liquide, à froid, pour obtenir une prise en masse du contenu de la chaudière.

En résumé, l'étude que les circonstances nous ont conduits à entreprendre, toute incomplète qu'elle soit, a donné les résultats suivants :

1^o Nous avons obtenu dans un état de pureté, sinon parfaite, tout au moins très satisfaisante et suffisante pour en permettre l'étude, les chloroformiates de méthyle monochloré et dichloré, obtenus déjà, un peu auparavant par MM. Kling, Florentin, Lassieur et Schmutz.

2^o Nous avons précisé les conditions de préparation de ces deux corps ainsi que celles du chloroformiate de méthyle trichloré et montré l'influence de la température, des rayons photochimiques et des catalyseurs.

3^o Nous avons obtenu le chloroformiate de méthyle trichloré complètement pur en partant du formiate de méthyle et nous avons rectifié légèrement les constantes attribuées à ce corps par Hentschel.

4^o Nous avons préparé, pour la première fois et à l'état sensiblement pur, les carbonates de méthyle monochloré et dichloré.

Nous avons également établi l'existence des carbonates de méthyle tétrachlorés, mais il convient, ici, de faire des réserves sur leur constitution.

5^o Nous avons déterminé la nature et la constitution du carbonate de méthyle trichloré que Hentschel avait déjà rencontré à l'état de mélange et qu'il n'avait pu identifier.

OXYDATION CATALYTIQUE DES ALCOOLS PAR L'EMPLOI DES OXYDES MÉTALLIQUES ET DES MÉTAUX DIVISÉS

PAR M. J.-B. SENDERENS

I. — Oxydes métalliques

L'oxydation catalytique des alcools s'est longtemps effectuée en employant, comme catalyseur, la mousse, le noir ou les fils de platine. On connaît, depuis Davy, l'expérience de la lampe sans flamme; Hofmann préparait l'aldéhyde formique en dirigeant un mélange d'air et d'alcool méthylique, d'abord sur une spirale de platine, et plus tard, sur des fils de platine légèrement chauffés⁽²⁾. Cette oxydation, au moyen du platine, a été appliquée aux vapeurs de divers alcools par M. Trillat qui constata qu'un cylindre de toile de cuivre produisait les mêmes effets⁽³⁾. M. Orlof, après divers essais, donna ses préférences à la toile de cuivre pour l'oxydation des alcools⁽⁴⁾.

Le rôle catalytique du cuivre paraît s'expliquer par sa transformation temporaire en oxyde lequel cède ensuite son oxygène à l'alcool. On pourrait donc, à la place du métal, prendre son oxyde, et c'est ce qu'avait fait Low qui, très

(1) Ce travail à peu près terminé avant la guerre est le développement d'une communication faite à la Société chimique dans l'Assemblée générale de la Pentecôte, 10 mai 1913. V. *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. XIII, p. 628 (1913).

(2) HOFMANN, *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. CVL, p. 357 (1868) et *D. ch. G.*, p. 1685 (1877).

(3) TRILLAT, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXVII, p. 96 et 797 (1902) et t. XXIX, p. 35 et 939 (1901).

(4) ORLOF, *Journ. Soc. ph. Ch. R.*, t. XXXIX, p. 855 et 1023 (1907) et t. XL, p. 203 (1908).

heureusement, avait modifié la préparation du méthanal par la méthode d'Hofmann, en substituant au platine une spirale de cuivre oxydé superficiellement ; il se servait également de l'oxyde ferrique (1).

Les oxydes métalliques se trouvent ainsi introduits comme agents catalyseurs dans l'oxydation des alcools, et leur emploi va se généraliser.

Avec des corps imprégnés des oxydes de cuivre, de manganèse, de fer, de plomb, d'argent, d'or, etc., M. Trillat obtenait les mêmes résultats qu'avec la spirale de platine (2). Les oxydes de fer, de nickel, de cobalt, de chrome, de cuivre, de manganèse, de cérium et d'argent, permirent de réaliser avec l'éther, la lampe sans flamme à MM. Matignon et Tanroy qui proposèrent leur emploi pour l'oxydation des composés organiques (3). Naumann, Mæser et Lidenbaum observèrent que l'anhydride vanadique, V_2O_5 , agissait comme le platine divisé sur un mélange d'alcool et d'air, en donnant de l'aldéhyde et de l'acide acétique (4). MM. Sabatier et Mailhe auraient obtenu les mêmes produits par l'action de la silice et de l'acide molybdique sur un mélange d'oxygène et d'alcools ou de carbures éthyléniques (5).

Dans ces diverses expériences, il n'est guère question que de la production des aldéhydes plus ou moins mêlés d'acides, et comme ces derniers sont d'une élimination facile, il semble que la préparation des aldéhydes, par oxydation catalytique des alcools en présence des oxydes métalliques, soit une méthode aussi simple que pratique. C'est ce dont j'ai voulu me rendre compte par les expériences qui vont être exposées.

Elles ont été faites en dirigeant un mélange d'air sec et de

(1) Low, *D. Ch. G.*, t. XX, p. 141-144 (1887).

(2) Trillat, *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 37 (1903).

(3) Matignon et Tanroy, *Comptes Rendus*, t. CXLII, p. 1210 (1906).

(4) *Journ. f. prakt. ch.*, t. LXXV, p. 146-147 (1907).

(5) *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. V, p. 132 (1909).

vapeurs des alcools éthylique, isobutylique et isoamylique sur l'oxyde très finement pulvérisé contenu dans des nacelles de porcelaine et chauffé dans un tube de verre dont un thermomètre couché le long du tube indiquait la température. Le liquide était recueilli dans un récipient refroidi d'où les gaz se dégageaient dans une éprouvette remplie d'eau pour être analysés, ce qui permettait de suivre la marche de l'oxydation. L'acide formé se dosait volumétriquement, et je retirais l'aldéhyde de sa combinaison bisulfitique.

Il importait, avant tout, de s'assurer à quelle température le passage de l'air oxydait les alcools par la simple action de la chaleur et en l'absence de tout catalyseur. Les renseignements à cet égard étaient assez vagues et tendaient à faire croire que cette oxydation ne se produisait qu'au rouge. J'ai constaté qu'elle avait lieu à des températures plus basses. C'est ainsi qu'à 450° un courant d'air de 100 cm³ à la minute passant avec des vapeurs d'éthanol dans un tube de verre vide, a cédé tout son oxygène à l'alcool, comme le montre l'analyse suivante des gaz recueillis :

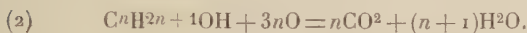
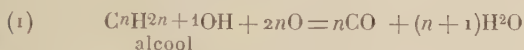
Gaz carbonique . . .	1,6 0/0
Oxygène . . .	0
Oxyde de carbone . .	12,8
Ethylène . . .	2,4
Méthane . . .	2,7
Hydrogène . . .	5,4
Azote . . .	75,1

Avec les alcools isobutylique et isoamylique, l'oxydation par un courant d'air s'est également produite, mais, à des températures plus basses, comme le montre le tableau suivant :

Mélange d'air et des alcools

	Ethylique		Isobutylique		Isoamylique	
	450°	405°	435°	400°	410°	380°
Vitesse de l'air . .	100 cm ³	100 cm ³	100 cm ³	100 cm ³	100 cm ³	100 cm ³
Gaz carbonique 0/0 .	1,5	0,4	2,0	0,8	1,6	1,2
Oxygène . . .	0,0	18,8	0,8	17,6	0,0	18,4
Oxyde de carbone . .	12,8	0,0	11,2	0,4	12,4	0,0

Il résulte de là qu'aux températures de 380° pour l'alcool isoamylique et de 400° et 405° pour les alcools isobutylique et éthylique, il y a déjà un commencement d'oxydation par l'air et que cette oxydation est totale, du moins avec un débit d'air de 100 cm³ à la minute, aux températures de 410°, 435°, 450° pour chacun de ces alcools. A ces dernières températures, on voit qu'il se forme principalement de l'oxyde de carbone qui, avec la petite quantité de gaz carbonique, correspondrait aux réactions :



Or, si en partant de ces équations on calcule la proportion d'oxygène empruntée à l'air pour la formation des quantités de CO et de CO² inscrites dans le tableau, on ne retrouve qu'une partie de l'oxygène apportée par l'air. C'est ainsi que dans le cas de l'alcool éthylique, en tenant compte de la teneur du gaz recueilli en hydrogène, éthylène et méthane, il reste environ 300 de l'oxygène de l'air non utilisé par les réactions (1) et (2). Cet oxygène a été employé pour former de l'aldéhyde et de l'acide. Avec l'alcool isoamylique, par exemple, le liquide recueilli après 5 heures d'opération à la température de 400°-410°, renfermait 1 g. 5 d'acide et 2 g. 2 d'aldéhyde extraite de sa combinaison bisulfite.

En opérant à des températures plus élevées l'aldéhyde et l'acide diminuent jusqu'à devenir nuls, au profit de CO et de CO².

Il faudra donc, pour bien apprécier l'influence des corps essayés comme catalyseurs oxydants, opérer à des températures où les alcools ne s'oxydent pas lorsqu'ils se trouvent seuls en présence de l'air. C'est la règle que j'ai suivie dans mes expériences.

Les oxydes employés peuvent se diviser en deux groupes : 1° Oxydes qui sont réduits par les alcools aux tem-

pératures où l'on opère ; 2° Oxydes qui ne sont pas réduits.

Au premier groupe appartiennent les oxydes de nickel, de cuivre, de cobalt, de fer (Fe^2O^3), de manganèse MnO^2 .

Le tableau suivant contient les résultats fournis par les deux premiers oxydes avec l'alcool isoamylique. Les quantités d'aldéhyde et d'acide recueillis correspondent à 5 heures d'opération :

	NiO		CuO		
	340°	375°	235°	300°	300°
Température de la réaction.					
Vitesse par minute du gaz dégagé	100 cm ³	100 cm ³	100 cm ³	100 cm ³	200 cm ³
Gaz carbonique pour 100 cm ³	5,2	8	9,8	11,2	13,4
Oxygène	7,5	2,8	3	0,0	0,0
Oxyde de carbone	3,8	3,8	0,8	1,8	0,5
Azote	83,5	85,4	86,4	87	87,1
Aldéhyde isovalérique . .	3 g. 7	4 g. 5	5 g.	4 g. 8	traces
Acide isovalérique	0 g. 1	0 g. 2	0 g. 2	0 g. 2	traces

Les alcools éthylique et isobutylique se sont comportés à peu près comme l'alcool isoamylique, de même que les autres oxydes que j'ai essayés, $\text{Ni}(\text{OH})^2$, CoO , Fe^2O^3 , MnO^2 , ont agi sur les alcools à la façon des oxydes de cuivre ou de nickel.

La réaction s'annonce par un changement de couleur de l'oxyde, dans la première nacelle, sur une longueur de 3 à 4 centimètres, et c'est en cet endroit que paraît se localiser la réaction. En opérant, en effet, avec une seule nacelle, j'obtenais les mêmes résultats qu'avec quatre. A une certaine température, l'*incandescence* se montrait sur quelques points, au début de la première nacelle, pour s'étendre à mesure qu'augmentait la vitesse de l'air. On voyait alors apparaître d'abondantes fumées blanches et l'oxydation de l'alcool donnait presque exclusivement de l'eau et du gaz carbonique. C'est ce qui se passe pour l'oxyde de cuivre, à la température de 300°, avec un débit d'air de 200 cm³, et, à

des températures plus basses, lorsque l'air arrive avec une plus grande vitesse. Il est évident, d'après ce qui a été dit plus haut, que dans ces conditions, l'alcool s'oxydait, au moins pour une bonne partie, sous la seule influence de la chaleur.

On comprend que pour la production de l'aldéhyde il soit nécessaire d'éviter cette *incandescence* et de régler la vitesse de l'air et la température de telle façon qu'elle ne se produise pas ou qu'elle soit réduite au minimum.

Avec l'oxygène pur, j'ai constaté que l'incandescence se manifeste dès la température minima où commence la réaction, à moins que le débit de ce gaz ne soit extrêmement faible; mais, même dans ce cas, la formation de CO^2 est importante et s'élève aux 32 0 0 du gaz dégagé. Si le débit d'oxygène est un peu rapide, l'incandescence augmente et il y a explosion. C'est ce qui m'a déterminé à opérer avec l'air dont l'action oxydante, assez facile à régler, se mesure d'une façon précise par l'analyse des gaz dégagés, qui ne présente d'ailleurs aucun danger d'explosion, et dont l'emploi serait beaucoup plus pratique si le procédé pouvait industriellement s'appliquer.

Dans le groupe des oxydes irréductibles, je me suis servi des trioxydes de vanadium et de molybdène, de la silice, de l'alumine et de l'oxyde de zinc.

Les trioxydes de vanadium et de molybdène s'obtiennent en chargeant les nacelles d'anhydrides vanadique V^2O^5 et molybdique Mo^2O^5 . Durant les premiers instants du passage du mélange d'air et de vapeurs d'alcool vers 370° , on voit ces oxydes devenir noirs par l'action réductrice de l'alcool, en même temps que la composition variable des gaz dégagés finit par devenir constante, et on a alors les trioxydes noirs de vanadium V^2O^3 et de molybdène Mo^2O^3 . Le tableau suivant montre cette différence de composition des gaz fournis par l'air et l'alcool isoamylique, au début, avec V^2O^5 , et à la fin, lorsque cet oxyde a été transformé en V^2O^3 .

	V^2O^3	V^2O^3
Température de la réaction. . . .	370°	370°
Vitesse par minute du gaz dégagé.	80 cm ³	80 cm ³
Gaz carbonique pour 100 cm ³ . . .	8,8	9,4
Oxygène	0,0	0,0
Oxyde de carbone.	4,2	2,6
Carbures éthyléniques	6,2	4,8
Carbures forméniques	7,4	2,5
Azote	73,4	80,7

La silice, l'oxyde de zinc et l'alumine étaient des produits livrés comme purs par le commerce.

Dès les premières expériences, l'alumine a été rejetée comme ne donnant guère, à 360°, que les produits de déshydratation de l'alcool.

Les autres oxydes ont fourni, avec l'alcool isoamylique, les résultats inscrits dans le tableau suivant :

	V^2O^3		Mo^2O^3	SiO^2	ZnO	
Température de la réaction	240°	300°	330°	360°	360°	360°
Vitesse par minute des gaz dégagés.	110 cm ³	200 cm ³	110 cm ³	100 cm ³	110 cm ³	180 cm ³
Gaz carbonique pour 100 cm ³ . .	5,8	8,5	3,2	4	7,6	7,4
Oxygène	4,6	0,8	10,4	5,8	0,0	3,7
Oxyde de carbone	3,2	4,2	3,0	5,2	2,0	1,4
Carbures éthyléniques	2,0	2,4	2,4	5,2	0,8	0,6
.
Aldéhyde après 5 h.	6 g. 2	12 g. 2	2 g. 8	2 g. 5	7 g. 6	12 g.
Acide.	1 g. 2	2 g.	1 g. 8	0 g. 8	1 g. 2	1 g. 4

Avec l'alcool éthylique, les gaz avaient comme composition :

	V_2O_3	ZnO	SiO_2
Température de la réaction . . .	375°	380°	380°
Vitesse par minute du gaz dégagé .	200 cm ³	140 cm ³	110 cm ³
Gaz carbonique pour 100 cm ³ . .	7,0	8,0	2,2
Oxygène	0,0	1,8	11,8
Oxyde de carbone	6,2	2,2	1,6
Ethylène	2,6	0,5	6,2
Formène	2,8	0,0	0,0
Hydrogène	0,0	17,2	0,0
Azote	81,4	70,3	78,2

De l'examen de ces tableaux comparatifs, il résulte que la silice et le trioxyde de molybdène sont de médiocres catalyseurs oxydants des alcools, inférieurs à ce titre aux oxydes métalliques réductibles, tandis qu'au contraire le trioxyde de vanadium et l'oxyde de zinc se sont montrés très supérieurs.

De ces deux derniers oxydes, celui de vanadium est plus actif et catalyse à une température plus basse, mais l'oxyde de zinc, en revanche, fournit moins de CO_2 et de CO , en sorte qu'une plus grande proportion de l'oxygène de l'air est utilisée pour la formation de l'aldéhyde. De plus, en même temps qu'il oxyde l'alcool, ZnO le déshydrogène et donne lieu par le fait même à une certaine quantité d'aldéhyde qui s'ajoute à celle de l'oxydation.

L'oxyde de zinc fournit très peu de carbures éthyléniques et, en cela, il se rapproche des oxydes irréductibles qui n'en produisent que des traces. Il s'éloigne au contraire des oxydes de son groupe qui, en même temps que catalyseurs oxydants, agissent, la silice surtout, comme déshydratants, et transforment une certaine quantité d'alcool en eau et carbure éthylénique.

Dans mes diverses analyses, les carbures forméniques ont fait généralement défaut; je ne les ai rencontrés en quantité notable qu'avec le trioxyde de vanadium, lorsque, par suite d'un trop faible débit d'air, l'oxygène était en quantité

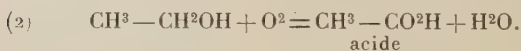
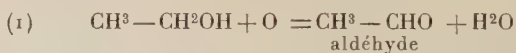
insuffisante pour les brûler. C'est ainsi que l'alcool éthylique a donné avec cet oxyde :

Température de la réaction	320°	320°	375°	375°
Vitesse par minute du gaz dégagé .	70 cm ³	140 cm ³	100 cm ³	200 cm ³
Gaz carbonique pour 100 cm ³	4	6,3	5	7
Oxygène	0	0,6	0	0
Oxyde de carbone	3,2	5,7	5,8	6,2
Ethylène	1,8	2,5	2,5	2,6
Méthane	13,4	1,4	16,4	2,8
Azote	77,6	83,5	70,3	81,4

Les carbures forméniques se retrouvent dans les mêmes conditions, quoiqu'en bien moindre quantité, avec les alcools isoamylique et isobutylique et le même trioxyde de vanadium.

Il semble, en partant de ce fait, que l'oxydation des alcools par l'air, sous l'influence catalytique du trioxyde de vanadium pourrait s'interpréter comme il suit :

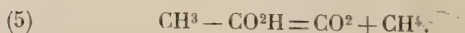
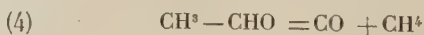
Il y aurait d'abord formation d'aldéhyde et d'acide. Avec l'alcool éthylique, par exemple, on aurait :



Cet acide peut aussi provenir de l'oxydation de l'aldéhyde :



L'aldéhyde et l'acide ainsi formés se détruiraient partiellement en CO et CO² avec production d'un carbure forménique qui, dans le cas de l'éthanol, sera le méthane :

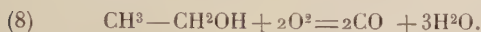


Enfin, si l'air est en quantité suffisante, les carbures for-

méniques sont oxydés à leur tour en donnant de l'eau et du gaz carbonique :



On pourrait s'en tenir à cette interprétation si l'oxyde de carbone et le gaz carbonique ne provenaient pas également de l'oxydation directe des alcools, selon les équations :

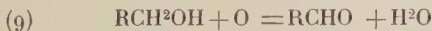


Et en effet, les carbures forméniques RH, et par conséquent les résidus CH³ et CH² qui se trouvent dans les alcools, s'oxydent avec l'air, en présence de V²O⁵, en donnant du CO et du CO², dans des proportions qui se rapprochent de celles que nous avons rencontrées pour les alcools, comme le montrent les résultats suivants obtenus avec l'éther de pétrole :

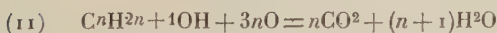
Température de la réaction.	360°
Vitesse par minute du gaz dégagé	200 cm ³
Gaz carbonique pour 100 cm ³	8,2
Oxygène	0,0
Oxyde de carbone.	2,8
Carbures éthyléniques	2
Carbures forméniques	25
Azote	62

Il suit de là que, dans les oxydations des alcools de beaucoup les plus nombreuses où les carbures forméniques font défaut, il est pour le moins inutile d'introduire leur apparition temporaire pour expliquer la présence de CO et de CO², et que, par suite, les réactions peuvent se formuler par les deux systèmes d'équations A et B :

A



B



De ces deux systèmes, c'est le second B qui absorbe la majeure partie de l'oxygène de l'air, et en proportion d'autant plus grande, que le débit d'air est plus rapide. Il est facile, en effet, de calculer, d'après les données inscrites pour V^2O^3 , par exemple, à 300° dans le tableau qui lui correspond, que l'oxygène ainsi absorbé s'élève aux 87 0/0 environ de l'oxygène total apporté par l'air, en sorte qu'il en reste un peu moins de 1,7 pour la production de l'aldéhyde et de l'acide. Avec l'oxyde de cuivre à 300° , et pour un débit de 200 cm^3 d'air à la minute, il ne se forme guère que de l'eau et du CO^2 , avec des traces seulement d'acide et d'aldéhyde.

On voit aussi, d'après le même tableau, que dans le système A, l'aldéhyde extrait de sa combinaison bisulfite est en quantité généralement très supérieure à celle de l'acide dosé volumétriquement.

Quant à l'interprétation du mécanisme qui préside à ces réactions, elle me paraît fournie par la formation de combinaisons temporaires des catalyseurs avec l'oxygène de l'air. En ce qui concerne les oxydes réductibles, j'ai dit qu'on observait, dans l'espace peu étendu où s'opère la réaction, un changement de couleur qui semblerait indiquer la formation de sous-oxydes. Ces derniers seraient, comme V^2O^3 et Mo^2O^3 , les vrais catalyseurs, formant avec l'oxygène de l'air des composés instables qui se détruiraient en oxydant les alcools. L'existence d'un peroxyde de zinc semblerait permettre d'étendre à ZnO la même interprétation. Quant à la silice, son action serait plus difficile à expliquer, si l'on n'avait des doutes sérieux sur son rôle de catalyseur oxydant; car, la faible quantité d'aldéhyde qu'elle fournit pourrait provenir de la déshydrogénation de l'alcool, et le charbonnement que l'on constate suffirait peut-être à rendre compte du CO et du CO^2 dans les gaz dégagés.

Il y avait tout lieu de croire que le mécanisme dont il vient d'être question pour les oxydes pulvérulents se reproduirait

avec les métaux divisés, et qu'avec ces derniers on arriverait à des sous-oxydes instables dont l'oxygène se reporterait sur l'alcool. Peut-être aussi que ces sous-oxydes auraient une action plus modérée qui se traduirait par une diminution de CO et de CO^2 , et, comme conséquence, par de meilleurs rendements en aldéhydes. C'est ainsi que j'ai été conduit à constater le pouvoir catalyseur oxydant du zinc, de l'aluminium, du magnésium, du cuivre et surtout de l'argent divisés dont il va être question.

II. — Oxydation catalytique des alcools en présence des métaux divisés.

Comme il vient d'être dit, l'oxydation des alcools sous l'influence catalytique des oxydes pulvérulents en présence de l'air sec ayant donné des résultats peu satisfaisants, j'ai pensé, d'après certaines considérations théoriques, que je trouverai, dans les métaux divisés, de meilleurs catalyseurs, en employant le même dispositif que pour les oxydes.

Je ne tardai pas à renoncer aux métaux que l'on obtient sous cet état en réduisant leurs oxydes par l'hydrogène, tels que le cuivre, le nickel, le cobalt et le fer. En raison, en effet, de leur très grande affinité pour l'oxygène, les métaux divisés ainsi obtenus s'oxydent rapidement à l'air, en sorte que l'on se trouve ramené au cas des oxydes métalliques. C'est ainsi que le mélange d'air sec et de vapeurs d'alcool isoamylique a donné sensiblement les mêmes produits gazeux avec l'oxyde de cuivre et le cuivre provenant de la réduction de cet oxyde par l'hydrogène.

	CuO	Cu réduit
Température de la réaction	235 ⁰	240 ⁰
Vitesse par minute du gaz dégagé	100 cm ³	110 cm ³
Gaz carbonique par 100 cm ³	9,8	9,2
Oxygène	3	3,8
Oxyde de carbone	0,8	0,6

Je me suis donc adressé aux métaux divisés mécaniquement en limaille, en tournure, en grains ou en poussière, et c'est sous cette forme que j'ai employé le cadmium, l'antimoine, le fer, le nickel, l'aluminium, le magnésium, le zinc, le cuivre et l'argent.

Dès les premières expériences, le cadmium et l'antimoine ont été rejetés.

Le nickel et le fer n'ont pas tardé à se comporter comme leurs oxydes.

Le magnésium et l'aluminium, en tournure, s'oxydent rapidement vers 350° avec le mélange d'air sec et d'alcool éthylique. Il se forme une poussière blanche qui foisonne et occupe bientôt toute la largeur du tube. L'oxydation diminue à mesure que le poids moléculaire de l'alcool augmente, de telle sorte qu'avec l'alcool isoamylique, même à 380°, les tournures de magnésium et d'aluminium, après des opérations de plusieurs heures n'avaient pas sensiblement perdu leur éclat métallique. En revanche, tout l'oxygène de l'air avait été absorbé par l'alcool avec production de CO^2 , de CO et d'aldéhyde mêlé de très peu d'acide.

Un fait assez remarquable, c'est qu'employés en poudre impalpable et dans les mêmes conditions de température que les tournures, l'aluminium et le magnésium provoquent l'oxydation par l'air de l'alcool éthylique et de ses homologues, sans qu'eux-mêmes paraissent sensiblement s'oxyder. Le zinc finement granulé semblerait se comporter de la même manière. Je me propose de revenir sur ces faits qui, au point de vue théorique, peuvent présenter un certain intérêt. Pratiquement, l'intérêt est bien moindre, car d'après les expériences déjà faites, ces trois métaux s'annoncent comme des catalyseurs oxydants peu actifs.

Il n'en est plus de même du cuivre que j'ai employé sous forme de limaille et de poussière impalpable.

A l'état de limaille il peut être considéré comme identique à la toile de cuivre avec laquelle on a réalisé l'oxydation

du méthanol principalement et de quelques autres alcools. Cette limaille avec un mélange d'air sec et de vapeurs d'alcool isoamylique a donné des gaz ayant comme composition :

Température de la réaction	330°	360°	360°
Vitesse par minute du gaz dégagé	120 cm ³	120 cm ³	150 cm ³
Gaz carbonique pour 100 cm ³	2,8	6,2	5,8
Oxygène	14	0,0	4
Oxyde de carbone	0,0	6	3,6
Azote	83,2	87,8	86,6

Les gaz ne renferment ni carbures éthyléniques ni carbures forméniques.

Il semblerait d'après ce tableau qu'une assez forte proportion d'oxygène aurait été absorbée par la formation de l'aldéhyde et de l'acide, s'il ne fallait point tenir compte de l'oxydation de la limaille. Celle-ci, en effet, devient progressivement noire, de telle sorte que l'on se trouve amené peu à peu à l'action, non pas de la limaille, mais de l'oxyde de cuivre qui, nous l'avons vu, donne une assez faible quantité d'aldéhyde.

On obtient de bien meilleurs résultats avec la poudre de cuivre désignée dans le commerce sous le nom de faux or. Elle est d'abord, vis-à-vis des alcools, plus active que la limaille, et en outre, elle s'oxyde beaucoup plus lentement présentant ainsi la différence que nous avons rencontrée, au point de vue de l'oxydation, entre la tournure et la poussière de magnésium et d'aluminium.

Avec le mélange d'air sec et de vapeurs d'alcool isoamylique, les gaz recueillis avaient la composition suivante :

Température de la réaction	300°	340°	340°
Vitesse par minute des gaz dégagés	110 cm ³	150 cm ³	190 cm ³
Gaz carbonique pour 100 cm ³	6,2	8,8	9,2
Oxygène	4	0,6	3,7
Oxyde de carbone	0,0	0,0	0
Azote	89,8	90,6	87,1

A 340° et avec une vitesse de 150 cm^3 de gaz dégagés à la minute, les quantités d'aldéhyde et d'acide isovalérique recueillies après 5 heures d'opération ont été de 18 g. 5 pour l'aldéhyde et de 3 g. 2 pour l'acide.

Mais durant ce passage d'air et de vapeurs d'alcool la poussière de cuivre s'oxyde peu à peu, devient d'un violet de plus en plus foncé et la réaction tend à se rapprocher de celle de l'oxyde de cuivre décrite précédemment.

C'est ainsi qu'une poudre de cuivre qui avait servi durant 30 heures a donné à 340° et pour une vitesse de 120 cm^3 , à la minute, des gaz dégagés, 9 cm^3 6 de CO^2 et 2 cm^3 de CO qui ne se trouvait pas dans les analyses précédentes.

Il n'en reste pas moins acquis que, soit par les rendements en aldéhydes, soit par la température moins élevée à laquelle ils s'obtiennent, le cuivre en poussière est un catalyseur oxydant bien supérieur à la limaille.

L'argent divisé vaut encore mieux.

Je l'obtiens en mettant de l'oxyde d'argent précipité bien sec dans des nacelles de porcelaine que j'introduis dans le tube laboratoire où l'oxyde est réduit par la simple action de la chaleur. On a ainsi une poudre blanche d'argent métallique sur laquelle je faisais passer le mélange de vapeurs d'alcools et d'air sec. J'ai toujours constaté que durant ce passage l'argent brunissait légèrement, comme s'il se formait un sous-oxyde, pour reprendre sa couleur blanche lorsque l'air et l'alcool ne passaient plus.

L'analyse des gaz dégagés a donné les résultats suivants :

Température de la réaction.	270°	300°	340°	340°
Vitesse par minute des gaz dégagés	120 cm^3	150 cm^3	200 cm^3	350 cm^3
Gaz carbonique pour 100 cm^3	7,5	8	9,2	10,5
Oxygène	0	0	0	0
Oxyde de carbone	0,6	0,4	0,4	traces
Azote	91,9	91,6	90,4	89,5

A la température de 340° et avec une vitesse par minute de

200 à 250 cm³ de gaz dégagés j'ai recueilli après 5 heures d'opération 23 g. 5 d'aldéhyde isovalérique extrait de sa combinaison bisulfitique et 3 g. 4 d'acide.

Ces résultats ont été obtenus avec un argent qui avait servi durant 24 heures, et, une chose remarquable, c'est que dans cet intervalle le pouvoir catalyseur de l'argent s'était modifié de telle sorte que, tandis qu'au début il se produisait très peu de gaz carbonique et beaucoup d'oxyde de carbone, au bout de quelques heures, c'était tout le contraire et le gaz carbonique se formait presque à l'exclusion de l'oxyde de carbone.

C'est ce que montre le tableau suivant :

Heures écoulées	CO ² pour 100	CO pour 100
1/2	2	10
5	2,5	9,5
9	4,5	7
14	6,5	5,5
20	10,5	1

Cette modification dans l'action catalytique de l'argent divisé paraît provenir de la température à laquelle il a été maintenu, car on peut l'accélérer en chauffant le métal dans une capsule. Cette influence de la chaleur rappelle celle que j'ai signalée pour d'autres catalyseurs, entre autres pour la silice et pour l'alumine, dont la calcination diminue, vis-à-vis des alcools, l'action déshydratante, et augmente le pouvoir déshydrogénant.

De même que pour l'alcool isoamylique, l'argent divisé s'est révélé avec les alcools éthylique et isobutylique primaire, comme un catalyseur oxydant supérieur au cuivre pulvérulent et par conséquent à tous les autres catalyseurs, oxydes et métaux, que j'ai examinés.

Il était intéressant de le comparer au platine et c'est ce que j'ai fait en dirigeant un mélange d'air et de vapeur

d'alcool isoamylique sur la mousse de platine qui remplissait quatre nacelles de porcelaine comme dans toutes les expériences. J'ai constaté que l'oxydation de l'alcool se faisait à une température beaucoup plus basse que pour l'argent divisé, à 140°, et j'aurais pu certainement l'abaisser davantage, si je n'avais eu à tenir compte du point d'ébullition de l'alcool. Mais, contrairement à ce qui semble généralement admis, ce n'est ni l'aldéhyde, ni l'acide, mais les produits de la combustion totale de l'alcool, CO^2 et H^2O , qui dominent, à l'exclusion de CO et des carbures. C'est ce que montre le tableau suivant :

Température de la réaction . . .	150°	160°	170°
Vitesse par minute du gaz dégagé.	80 cm ³	150 cm ³	200 cm ³
Gaz carbonique pour 100 cm ³ . .	8,2	9	12
Oxygène	0	2,4	2,8
Azote	91,8	88,6	85,2

Avec la vitesse de 200 cm³ à 170° il y a incandescence au début de la première nacelle, et il est facile de voir que tout l'oxygène emprunté à l'air a servi à faire du CO^2 et de l'eau. On peut également constater que dans les expériences faites à 150° et 160° les rendements en aldéhyde doivent être inférieurs à ceux que donne l'argent. Par ailleurs, la mousse de platine m'a paru s'affaiblir assez rapidement par l'usage.

C'est ainsi qu'en continuant ces expériences, après quelques heures, j'ai obtenu les résultats suivants :

Température de la réaction . . .	150°	160°	170°
Vitesse par minute du gaz dégagé .	80 cm ³	150 cm ³	200 cm ³
Gaz carbonique	7,0	7,8	8,6
Oxygène	4,8	5,0	6,8
Azote	88,2	87,2	84,6

C'est donc l'argent divisé qui est le catalyseur le plus pratique pour transformer en aldéhydes les alcools primaires de la série grasse. Il agit peut-être mieux encore sur les alcools secondaires et les alcools aromatiques si j'en juge par les

rendements en cétone et en essence d'amandes amères obtenus avec les alcools isopropylique et benzylique.

Il n'en est pas moins vrai que dans l'oxydation des alcools forméniques RCH^2OH ou RCHOHR' , ce sont les résidus R et R' qui sont plus atteints, même avec l'argent, que les groupes CH^2OH et CHOH . Il fallait donc s'attendre à ce que les acides subissent aussi l'oxydation; et, en effet, l'acide acétique a été totalement transformé à 350° en eau et gaz carbonique.

Les noyaux aromatiques sont également transformés par l'air en présence de l'argent en eau et CO^2 , ainsi que je l'ai expérimenté avec le toluène et la benzine. La même oxydation se produit avec les carbures hydrocycliques, cyclohexane et méthylcyclohexane.

L'argent divisé semble donc se présenter comme un catalyseur général d'oxydation des matières organiques d'après ces premières expériences que je me propose de poursuivre.

Je me propose aussi de les étendre aux composés minéraux avec lesquels je n'ai tenté encore qu'un essai, mais qui est encourageant, celui du gaz ammoniac qui en passant avec l'air vers 350° sur l'argent divisé, se trouve très rapidement oxydé en donnant de l'eau et de l'azote et fournit un moyen très pratique de préparer ce dernier gaz.

RECHERCHES SUR LA HOUILLE ET LES GAZ PROVENANT DE SA DISTILLATION

Par M. LÉO VIGNON

Ce mémoire traite les questions suivantes :

- 1^o Dissolvants de la houille.
- 2^o Composition des gaz obtenus par distillation des houilles à différentes températures.
- 3^o Influence de la composition des houilles sur les proportions d'oxyde de carbone et d'acide carbonique dans leurs gaz de distillation.
- 4^o Elimination de l'oxyde de carbone du gaz de houille.

I. — DISSOLVANTS DE LA HOUILLE

J'ai étudié l'action de divers dissolvants sur différentes houilles pour les caractériser chimiquement. Un certain nombre de faits concernant cette question ont été constatés déjà par Hart (*Bull. Soc. Chim.* (4), t XI, 1907; Boudouard, *Bull. Soc. Chim.*, t. V, 1909, pp. 365-560; Bedson, *Journ. Soc. Chim. Industr.*, 1908, t. XXVII, p. 14; Pictet, *Ber D. C. G.*, novembre 1913).

Les houilles que j'ai examinées provenaient du bassin de la Loire : houille de Montrambert, houille grasse à gaz, demi-grasse, maigre.

Action de divers dissolvants. — Les dissolvants, alcool, éther, benzène, toluène, aniline, nitrobenzène (50 cm³) ont

été mis en contact avec 10 g. de houille de Montrambert, pendant 24 heures à la température ordinaire, et pendant 3 heures à la température d'ébullition du dissolvant.

En évaporant à sec une fraction du liquide séparé par filtration, on a trouvé pour la proportion de matière dissoute, o/o de houille traitée :

	A la température ordinaire	A la température d'ébullition du dissolvant
	—	—
Alcool 96° . .	0,076 o/o	0,0167 o/o
Ether	0,059	"
Benzène	0,080	0,191
Toluène	0,078	0,190
Aniline. . . .	2,250	12,050
Nitrobenzène .	1,410	3,190

Action de l'aniline. — L'action dissolvante de l'aniline vers son point d'ébullition étant caractéristique, j'ai procédé à l'étude détaillée du phénomène : 800 g. de houille de Montrambert, pulvérisée, séchée à 100°; ayant passé au tamis 20, ont été épuisés par 4 kg. d'aniline pure à la température de 180°. Les opérations s'effectuaient dans un ballon d'un litre contenant 100 g. de houille et 500 g. d'aniline, chauffée pendant 4 heures à 180°. On filtrait, ensuite, sous pression réduite; le liquide filtré abandonne par le refroidissement une matière noirâtre et pulvérulente, qui a été séparée par une nouvelle filtration.

Pour isoler la substance dissoute, on peut entraîner l'aniline par un courant de vapeur d'eau; mais il vaut mieux saturer l'aniline par l'acide chlorhydrique à 21° B^e étendu de son volume d'eau; on obtient un précipité floconneux, noirâtre qui a été recueilli sur un filtre, lavé complètement à l'eau distillée, et séché à l'étuve à 90°; poids du précipité sec, 80 g.

D'autre part, une partie de la houille insoluble épuisée

par l'aniline a été lavée par l'acide chlorhydrique étendu, puis par l'eau distillée et séchée à 100°.

J'ai soumis à l'analyse élémentaire, et à l'essai pour coke, la houille insoluble (dans l'aniline) et la partie dissoute. Résultats moyens :

	Houille insoluble à chaud dans l'aniline		Houille dissoute à chaud par l'aniline	
	Brut	Cendres déduites	Brut	Cendres déduites
Carbone.	81,50	83,94	83,50	84,00
Hydrogène.	4,90	5,05	5,60	5,63
Azote	1,70	1,75	1,37	1,38
Soufre	1,10	1,13	1,05	1,06
Cendres	3,10	»	0,46	»
Coke	72,05	»	69,69	»

Le coke donné par la houille insoluble est poussiéreux, celui de la houille soluble est aggloméré et très boursouflé.

Comparaison de diverses houilles. — J'ai traité par l'aniline à chaud trois houilles de la Loire de différentes qualités, grasse, demi-grasse, maigre, possédant les caractéristiques suivantes :

o/o	Eau	Cendres	Coke	Coke :
				Cendres déduites
Houille grasse à				
gaz.	1,74	12,53	73,88	70,1
Houille demi-gr.	1,57	9,06	81,10	79,2
Houille maigre. .	1,53	11,27	91,03	89,9

Pour déterminer la solubilité dans l'aniline, on a placé dans un ballon de 125 cm³ 1 à 2 g. de houille et 25 g. d'aniline pure (Eb. 182).

Le ballon est muni d'un bouchon portant un tube recourbé et effilé pour l'élimination de l'eau, on a fait bouillir une heure, et filtré après repos, sur un filtre taré. Le résidu est soumis ensuite à une nouvelle ébullition de quelques minutes avec 25 cm³ d'aniline ; il faut deux lavages supplémentaires

pour épuiser les houilles maigres, et trois sont nécessaires pour les houilles grasses.

La houille résiduelle est lavée ensuite avec de l'acide chlorhydrique à 21° B^e étendu de deux fois son poids d'eau, puis avec de l'eau distillée, elle est enfin séchée et pesée.

Résultats :

	Poids initial	Après épuisement	Soluble	Soluble cendres déduites
Houille grasse	—	—	—	—
à gaz. . . .	1,46—1,68	1,12—1,29	23,40 o/o	26,8
Houille demi-				
grasse . . .	1,77—1,32	1,09—1,23	6,58	7,2
Houille maigre	2,17—2,01	2,14—2,01	1,56	1,8

Action de la pyridine à l'ébullition (114°). — Bedson, *loc. cit.*, a déjà signalé l'action dissolvante de la pyridine.

J'ai traité un gramme de houille à gaz séchée à 105° par 50 cm³ de pyridine à l'ébullition pendant une heure, filtré et lavé complètement l'insoluble par la pyridine bouillante, puis par l'alcool bouillant séché et pesé le résidu; j'ai constaté une perte de poids de 17,3 o/o.

Action de la quinoléine à l'ébullition (238°). — J'ai traité un gramme de la même houille à gaz, séchée à 105°, par 50 cm³ de quinoléine pure à l'ébullition (238°) filtré, lavé, séché et pesé le résidu insoluble.

La perte de poids est de 47,3 o/o du poids de la houille.

On a isolé la matière dissoute, en additionnant la dissolution d'acide chlorhydrique étendu d'eau en léger excès et filtrant pour recueillir le précipité formé qui est lavé à l'eau distillée.

La détermination du coke sur la partie soluble et sur l'insoluble a donné :

	Insoluble	Soluble
Coke.	77,90 o/o	66,97 o/o

Le coke obtenu avec la partie insoluble est poussiéreux, celui de la partie soluble est aggloméré et boursoufflé.

Résumé. — 1° L'aniline permet de différencier chimiquement les houilles dénommées techniquement, grasses, demi-grasses et maigres.

Les houilles grasses contiennent relativement beaucoup de substances solubles dans l'aniline, les houilles maigres en renferment peu.

2° Les substances solubles dans l'aniline sont précipitables par les acides.

3° En comparant entre elles, la partie insoluble des houilles grasses et les substances précipitées de leur solution dans l'aniline, on trouve que la partie soluble est plus riche en hydrogène, plus pauvre en cendres, et qu'elle donne un coke aggloméré et boursoufflé au lieu d'un coke poussiéreux.

4° Les houilles grasses abandonnent une quantité considérable de matière à la quinoléine bouillante.

II. — COMPOSITION DES GAZ OBTENUS PAR DISTILLATION DES HOUILLES A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

J'ai étudié la distillation de divers échantillons de houille au point de vue de l'obtention de gaz permanents ; les gaz ont été fractionnés à diverses températures de distillation.

Les distillations ont été faites en employant 100 g. de houille pulvérisée, placée dans un tube en fer ; ce tube était chauffé dans un four à résistance électrique. La température était prise au centre de la houille par un couple Le Chatelier.

Les houilles ont été chauffées successivement à 400°, puis à 600°, 800°, 1000°, 1200°. Chacune de ces températures était maintenue jusqu'à cessation — non totale, mais presque complète — de dégagement gazeux à la température consi-

dérée. On a observé que les dégagements gazeux commen-
çaient à 350° pour s'arrêter à 1200°. Voici les résultats
obtenus :

I. — Houille de Montrambert

(Composition centésimale des gaz de distillation, y compris
un peu d'air provenant des appareils et des manipulations)

Gaz	400°	600°	850°	1000°-1.150°
CO.	7,20	3,80	4,80	10,61
H ²	0,00	1,70	69,15	74,19
CH ⁴	64,96	81,09	17,63	8,20
CO ² et gaz acides . . .	8,80	4,40	1,40	3,00
O.	4,00	1,20	0,80	0,60
N.	11,02	3 14	3,21	2,30
Carbures abs. par Br .	4,00	4,60	3,00	1,00
Volumes gazeux en litres	4,20	6,2	12,0	8,0
				tot. : 30 lit. 4
Durée de la distilla- tion	2 h.	1 h. 30	45 m.	2 h.
				tot. : 6 h. 15

II. — Houille à gaz

Gaz	400°	600°	850°	1000°	1150°
CO.	2,60	7,70	11,40	9,50	19,40
H ²	0,00	22,84	68,98	78,53	74,10
CH ⁴	84,30	59,82	7,18	5,66	0,00
CO ² et gaz acides. . .	6,00	5,00	4,60	0,80	1,80
O.	2,41	1,00	1,30	0,20	1,00
N.	1,00	3,13	6,00	4,59	3,00
Carbures abs. par Br	3,40	0,40	0,20	0,70	0,00
Volumes en litres	5,00	10,0	5,5	7,1	5,0
					tot. : 32 l. 6
Durée de la dis- tillation.	3 h.	5 h.	3 h. 1/2	1 h.	1 h.
					tot. : 13 h. 1/2

Ces résultats montrent que le méthane se dégage presque en totalité avant ou à 600°, tandis que l'hydrogène passe surtout de 600° à 1.150°. La proportion d'oxyde de carbone dégagé croît avec la température, les carbures incomplets, absorbables par le brome (C^2H^2 , C^2H^4 , C^6H^6) passent vers 400°. Les séparations sont d'autant plus nettes que la distillation est plus lente (2 en 13 h. 1/2, 1 en 6 h. 1/4).

Trois autres échantillons ont été soumis aux mêmes épreuves.

III. — Houille industrielle

Gaz	400°	600°	600°-800°	800°-1000°	1000°-1180°
—	—	—	—	—	—
CO	1,70	3,00	8,20	8,50	30,20
H ²	23,60	20,50	48,70	68,20	19,00
CH ⁴	58,00	55,00	24,30	13,00	10,60
CO ² et gaz acides.	2,40	6,20	5,80	6,00	17,80
O	2,00	3,20	2,60	1,00	1,50
N.	8,00	12,30	10,50	4,00	21,00
Carbures abs. par					
Br.	3,80	0,55	0,00	0,00	0,90
Volumes en litres.	1,66	7,90	7,20	10,60	5,30
					tot. : 32 l. 66
Durée de la distil-					
lation	2 h.	1 h.	1 h. 40	1 h. 1/2	1 h. 1/2
					tot. : 7 h. 40

Les deux déterminations suivantes ont porté sur deux échantillons de houilles à gaz :

Houille de Montrambert, contenant 2,65 d'eau et donnant 4,75 o/o de cendres.

Houille de Saarbruck, contenant 2,85 d'eau et donnant 9,25 o/o de cendres.

IV. — *Houille de Montrambert*

Gaz	600°	600°-800°	800°-1000°	1000°-1200°
CO.	0,00	5,40	6,50	32,00
H ²	2,70	36,00	59,80	37,50
CH ⁴	76,00	45,00	24,30	13,60
CO ² et gaz acides.	6,00	10,80	5,20	14,00
Air (O,N).	10,00	2,00	4,00	2,00
Carbures abs. par Br .	5,00	1,00	0,00	0,00
Volumes en litres . . .	6,8	7,2	10,7	6,9
				tot. : 31 l. 6
Durée de la distillation	2 h. 3/4	1 h. 10	1 h. 1/2	45 m.
				tot. : 6 h. 10

V. — *Houille de Saarbruck*

Gaz	600°	600°-800°	800°-1000°	1000°-1200°
CO	0,00	2,90	5,10	23,00
H ²	2,40	24,50	62,00	45,80
CH ⁴	80,50	59,50	12,00	10,80
CO ² et gaz acides . . .	3,20	2,40	2,40	10,00
O	1,40	1,60	3,80	2,20
N	5,60	6,40	13,20	8,80
Carbures abs. par Br .	6,80	2,60	0,00	0,00
Volumes en litres . . .	4,8	7,8	9,0	6,6
				tot. : 28 l. 2
Durée de distillation . .	1 h.	1 h.	1 h. 20	1 h. 25
				tot. : 4 h. 45

On peut tirer de ces nombres les conclusions suivantes qui s'appliquent, malgré quelques variations quantitatives, à tous les échantillons de houille distillée :

1° Les carbures incomplets (C²H², C²H⁴, C⁶H⁶) passent surtout avant 600° ; ils disparaissent à température élevée ;

2° Le méthane et les carbures saturés sont très abondants (60 à 84 o/o) jusqu'à 800° ; leur proportion décroît rapidement avec la température ;

3° L'hydrogène, peu abondant jusqu'à 600° (2 à 25 o/o), prédomine beaucoup de 800° jusqu'à 1000° pour diminuer ensuite, parfois, de 1000° à 1200° ;

4° L'oxyde de carbone, dont la proportion varie de 3 à 11 (avec une moyenne de 6,5) suivant les échantillons, jusqu'à 850°, peut dépasser 30 o/o au-dessus de 1000°.

En augmentant les températures de distillation, le volume gazeux total recueilli s'accroît, mais le gaz obtenu vers 1000° a un pouvoir calorifique faible et renferme en général beaucoup d'oxyde de carbone.

III. — INFLUENCE DE LA COMPOSITION DES HOUILLES SUR LES PROPORTIONS D'OXYDE DE CARBONE ET D'ACIDE CARBONIQUE DANS LEURS GAZ DE DISTILLATION.

Les expériences ont porté sur divers échantillons de houille dont j'ai déterminé, au préalable, la composition par l'analyse. Ces houilles ont été ensuite distillées. Les gaz obtenus ont été mesurés et analysés au point de vue de la teneur en H^2S , CO , CO^2 . Examinons ces différentes opérations.

Analyse des houilles. — On a dosé, d'abord, dans chaque échantillon, l'acide carbonique par attaque avec les acides et perte de poids ; on a trouvé (en CO^3Ca o/o) :

Echantillon	1	—	0,641
—	2	—	2,550
—	3	—	0,910
—	4	—	1,823
—	5	—	1,886

Ces échantillons ont été ensuite soumis à l'analyse élémentaire, après avoir été lavés à l'eau acidulée jusqu'à décomposition complète des carbonates. Cette opération préliminaire est indispensable pour obtenir des résultats exacts en carbone. Le carbone et l'hydrogène ont été dosés par combustion avec l'oxyde de cuivre en interposant une couche de chromate de plomb pour retenir les composés sulfurés.

Le soufre est dosé par la méthode d'Eschka Comparative-

ment, on a effectué l'analyse d'un échantillon de sciure de bois et d'un échantillon de brai de goudron de houille.

Voici les résultats obtenus :

*Composition centésimale de différentes houilles
(après élimination des carbonates)*

	C	H	O	N	S	Cen- dres	Eau à 100°	
Houille n° 1.	80,40	5,52	8,29	1,44	1,01	2,33	0,91	Oxygène dosé par différence
Houille n° 2.	77,27	5,03	7,43	1,55	0,82	4,40	3,50	»
Houille n° 3.	79,11	4,92	7,23	1,12	0,70	5,59	1,33	»
Houille n° 4.	79,46	4,04	5,91	0,72	0,59	5,90	3,38	»
Houille n° 5.	85,98	4,12	3,83	1,47	0,44	3,48	0,68	»
Sciure de bois	41,26	5,40	33,07	0,95	—	0,72	18,60	»
Brai de houille.	87,30	11,10	1,60	—	—	—	—	O.N. cendres 1,6

Distillation des houilles. — On a distillé 20 g. de chaque houille, préalablement lavée à l'eau acidulée, séchée et pulvérisée, dans une petite nacelle en fer, celle-ci était placée à l'intérieur d'un tube de 60 cm. de long, également en fer, qui pouvait être chauffé, vers 900°, sur une grille à analyse. Le tube était fermé à une des extrémités ; un tube en verre, luté par un mélange d'amiante et de silicate de soude, donnait passage, à l'autre extrémité, aux gaz de la distillation. Ceux-ci traversaient quatre flacons laveurs à eau, retenant l'ammoniaque, les gaz et vapeurs solubles et les goudrons ; puis ils passaient sur une colonne filtrante contenant du coton, avant d'être recueillis dans un gazomètre.

L'appareil étant monté, on y fait le vide à la trompe, puis, en évitant toute rentrée d'air, on le met en communication avec un flacon gradué, contenant du gaz d'éclairage préala-

blement analysé. Le flacon contenant le gaz est muni d'un manomètre à mercure et communique avec une prise d'eau. On règle l'arrivée d'eau de manière à obtenir dans l'appareil, à la fin de l'opération, la pression atmosphérique. On fait ensuite le vide une deuxième fois dans le tube à distillation et on le remplit de gaz d'éclairage de la même façon. Le volume de l'eau qui a remplacé le gaz dans le flacon gradué mesure approximativement la capacité en gaz de l'appareil. Soit v , ce volume en cc.

Soit d'autre part, V le volume en cc. de gaz recueilli par la distillation de la houille, dans le gazomètre, à la fin de l'opération.

On peut admettre que le gaz obtenu par distillation a complètement déplacé le gaz primitivement introduit dans l'appareil.

Si le gaz d'éclairage employé contient, par exemple, a o/o de CO_2 et b o/o de CO , le volume de ces deux gaz introduit sera :

$$\frac{a \times v}{100} \text{ de } \text{CO}_2 \quad \text{et} \quad \frac{b \times v}{100} \text{ de } \text{CO}.$$

D'autre part, si l'analyse du gaz final, après distillation, a donné :

$$A \text{ o/o de } \text{CO}_2 \text{ et } B \text{ o/o de } \text{CO}$$

le volume des deux gaz recueillis sera :

$$\frac{A \times V}{100} \text{ de } \text{CO}_2 \quad \text{et} \quad \frac{B \times V}{100} \text{ de } \text{CO}.$$

Mais le volume de gaz provenant de la distillation de la houille, recueilli au gazomètre, est égal à $V - v$, renfermant

$$\frac{AV - av}{100} \text{ de } \text{CO}_2 \quad \text{et} \quad \frac{BV - bv}{100} \text{ de } \text{CO}$$

100 volumes de gaz de distillation renfermeront donc :

$$\frac{AV - av}{100 (V - v)} \text{ de } \text{CO}_2 \quad \text{et} \quad \frac{BV - bv}{100 (V - v)} \text{ de } \text{CO}.$$

On a mesuré, pour chaque échantillon de houille distillée, le volume de gaz obtenu : dans ces différents échantillons, on a dosé l'hydrogène sulfuré, l'oxyde de carbone et l'acide carbonique.

Avant de procéder à la distillation des divers échantillons de houille, j'ai déterminé le facteur suivant :

Influence du carbonate de calcium sur la composition des gaz de distillation

Dans ce but, l'échantillon de houille (A) a été additionné de 8,64 o/o de CO_3Ca (B) ; les deux échantillons, distillés vers 900° ont donné des gaz renfermant :

	A Houille pure	B Houille et carbonate
	—	—
H_2S	4,8 o/o	3,6 o/o
CO^2	3,4	9,17
CO	9,6	10

La décomposition du calcaire est moins rapide que la distillation de la houille. En prolongeant la distillation, on obtient pour les 200 derniers cm^3 de B :

CO^2	18,4 o/o
CO	5,8

Le volume total de CO^2 obtenu, déduction faite de celui que fournit la houille pure, est sensiblement égal à celui qui a été introduit par le calcaire. Suivant la vitesse de distillation et la longueur de la colonne de houille, une portion plus ou moins grande de CO^2 est transformée en CO .

Les différents échantillons de houille soumis à la distillation ont donné les résultats suivants :

*Volumes et teneurs en H²S, CO et CO² des gaz
de distillation*

	Volume en litres pour 100 gr.	Teneur des gaz o/o en volume		
		H ² S	CO ²	CO
Houille n° 1. . . .	22,2	4,8	3,4	9,6
» 2. . . .	22,5	2,4	2	9,4
» 3. . . .	25	1,4	1,8	9
» 4. . . .	25	1,2	1,4	7,4
» 5. . . .	20	0,8	1,1	6,10
Sciure de bois. . .	24,2	—	25,40	32,50

La comparaison de la composition des houilles à la composition de leur gaz de distillation est intéressante, en ce qui concerne l'oxygène.

*Rapport entre la composition des houilles distillées et celles
de leur gaz de distillation*

Nous avons trouvé :

	Oxygène p. 100 en poids dans les houilles	Volume des gaz de distillation p. 100 g. de houille	Teneur des gaz p. 100 en volume		Gaz en volume pour 100 g. de houille	
			CO	CO ²	CO	CO ²
Houille n° 1 .	8,29	lit. 22,2	9,6	3,4	2,13	0,75
Houille n° 2 .	7,43	22,5	9,4	2	2,11	0,45
Houille n° 3 .	7,23	25	9	1,8	2,25	0,45
Houille n° 4 .	7,91	25	7,4	1,4	1,85	0,35
Houille n° 5 .	3,83	20	6,1	1,1	1,22	0,22
Sciure de bois.	33,07	24,2	32,5	25,4	7,86	6,14

Sachant que :

22 l. 2 CO contiennent 16 g. O soit 0 g. 720 par litre

22 l. 2 CO² » 32 g. O » 1 g. 440 »

nous pouvons calculer la proportion d'oxygène existant dans le gaz de distillation de chaque houille, soit :

	Oxygène en poids contenu dans les gaz de distillation de 100 g. de houille		
	CO	CO ²	Total
Houille n° 1. . .	1,53	1,08	2,61
» 2. . .	1,52	0,65	2,17
» 3. . .	1,62	0,65	2,27
» 4. . .	1,33	0,50	1,83
» 5. . .	0,88	0,32	1,20
Sciure de bois . .	5,66	8,84	14,55

Comparant l'oxygène de la houille à l'oxygène des gaz correspondants, nous aurons :

	Dans 100 g. de houille (A)	Dans les gaz de distillation de 100 g. de houille (B)	Rapport $\frac{B}{A}$
Houille n° 1. .	8,29	2,61	0,314
» 2. .	7,43	2,17	0,292
» 3. .	7,23	2,26	0,314
» 4. .	5,91	1,83	0,309
» 5. .	3,83	1,20	0,313
Sciure de bois.	33,07	14,50	0,438

CONCLUSIONS

Déduction faite des carbonates et de l'eau pouvant être contenus dans les houilles

1° Plus une houille est oxygénée, plus elle donne, par distillation, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique.

2° Les proportions relatives de ces deux gaz dépendant des conditions de la distillation, il y a lieu de totaliser le poids

de l'oxygène contenu dans l'oxyde de carbone et l'acide carbonique.

Or, si on divise le poids d'oxygène de ces gaz par le poids d'oxygène contenu dans la quantité correspondante de houille distillée, on trouve des nombres assez semblables : compris, dans nos expériences, entre 0,292 et 0,314. Un peu moins du tiers de l'oxygène de la houille se retrouve dans l'acide carbonique et l'oxyde de carbone des gaz de distillation.

En effectuant la distillation à des températures supérieures à 900°, le rapport de l'oxygène de CO et de CO² à l'oxygène initial augmente.

IV. — ÉLIMINATION DE L'OXYDE DE CARBONE DU GAZ DE HOUILLE

La toxicité du gaz de houille est due presque exclusivement à l'oxyde de carbone qu'il contient dans la proportion moyenne de 8 à 10 o/o.

D'autre part, les canalisations conduisant le gaz d'éclairage des usines productrices aux lieux de consommation ne sont jamais étanches ; elles perdent, en route, une fraction du gaz transporté. Les pertes peuvent atteindre de 5 à 20 o/o suivant l'état des canalisations. Il résulte de là que dans les villes pourvues de distributions de gaz, les habitants sont constamment soumis à l'action nocive de l'oxyde de carbone.

J'ai recherché, au laboratoire, les méthodes pouvant être employées pour priver le gaz de houille, en totalité ou en partie, de l'oxyde de carbone qu'il contient. Trois procédés me paraissent industriellement applicables. L'oxyde de carbone peut être : 1° ou transformé en méthane ; 2° ou transformé en acide carbonique ; 3° ou absorbé directement.

1° *Transformation en méthane.* — La méthode d'hydro-

génération de Sabatier et Senderens (*Ann. de Chim. et de Ph.*, 3^e série, t. IV, mars-avril 1905) basée sur l'action du nickel à 250°, permet d'éliminer complètement l'oxyde de carbone en le transformant en méthane. Le gaz de houille renferme, en effet, tous les éléments nécessaires à l'accomplissement de la réaction :



Le gaz de houille doit être privé, au préalable, de benzène, qui serait transformé en cyclohexane, et de composés sulfurés, qui stériliseraient le nickel.

Voici la composition volumétrique centésimale d'un échantillon de gaz de houille avant et après l'action du nickel :

	Avant (volume 4.250 cm ³)	Après (volume 2.900 cm ³)
Acide carbonique.	2	0
Oxygène.	1	0,20
Azote	3,10	4,30
Hydrogène	46,50	25,90
Méthane	37,70	69,40
Oxyde de carbone.	9,50	0,09
Non dosé.	0,20	0,11
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

L'application de la méthode Sabatier et Senderens permet de mélanger une certaine proportion de gaz à l'eau au gaz de houille, avant de le soumettre à l'action du nickel. Soit, en effet, un mélange de :

100 vol. de gaz de houille : H.	50
» » : CH ⁴	40
» » : CO	10

et de :

20 vol. de gaz à l'eau : H	10
» » : CO.	10

Ce mélange contiendra essentiellement :

H. . . 60 vol. CH⁴. . . 40 vol. CO. . . 20 vol.

Après réaction du nickel on obtiendra :

CH⁴. 60 vol.

2° *Transformation en acide carbonique.* — En faisant passer le gaz d'éclairage préalablement privé de benzène sur divers oxydes de fer, une portion plus ou moins grande de l'oxyde de carbone est transformée en acide carbonique suivant la température mise en œuvre.

La formation de l'acide carbonique est limitée par suite de la présence de l'hydrogène. Il y a en même temps réduction du volume de gaz employé par suite de la formation d'eau.

J'ai obtenu les résultats suivants avec différents oxydes de fer (I, II, III), sur du gaz contenant, avant réaction, 9,86 o/o de CO et 1,64 o/o de CO² :

	Température	Réduction de volume	CO	CO ²
Oxyde de fer. I . .	435°-450°	0 . . 0/0	9,70	1,80
» . .	800°-900°	12,15	8,15	3,55
» . .	1100°	15,2	9,20	3,50
Oxyde de fer. II. .	900°	28,2	2,10	9,90
» . .	1100°-1200°	31,5	4,85	6,65
Oxyde de fer. III .	1000°-1100°	33,3	3,10	10,90

L'acide carbonique formé est absorbé par les moyens connus.

3° *Absorption directe.* — L'oxyde de carbone peut être absorbé à la température ordinaire par contact avec une solution chlorhydrique ou ammoniacale de chlorure cuivreux. Voici les résultats obtenus avec le chlorure cuivreux acide :

Composition centésimale volumétrique du gaz

	Avant le traitement	Après le traitement
Acide carbonique. .	1,80 — 1,85	1,70 — 1,95
Oxyde de carbone. .	10,10 — 10,15	0,90 — 1,10
Oxygène.	0,60 — 0,65	0,50 — 0,60

Les trois méthodes signalées permettent donc de supprimer ou de réduire la proportion d'oxyde de carbone contenue dans le gaz de houille. Par leur application industrielle, les inconvénients que l'emploi du gaz de houille présente pour l'hygiène publique pourraient être atténués dans de notables proportions.

RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES SUR L'INVERSION DIASTASIQUE DU SACCHAROSE

Par Andrée CHAUDUN

HISTORIQUE

Nombre d'auteurs, laissant de côté toute question relative à la nature chimique et à la structure moléculaire des enzymes, se sont efforcés à découvrir les lois mathématiques qui régissent les phénomènes diastasiques. Etant données la disproportion entre la masse de l'enzyme et celle du corps qu'il transforme, l'intégrité à peu près complète du ferment à la fin de la réaction, il n'est pas douteux que les actions diasta-

siques ne se rattachent au groupe des phénomènes catalytiques.

L'invertine, tout comme les acides étendus, dédouble le saccharose en glucose et lévulose; or l'hydrolyse acide du sucre de canne s'effectue suivant des lois très simples et parfaitement connues; ces lois sont-elles applicables ou non à l'inversion diastasique, et, s'il existe certaines divergences entre les deux phénomènes, à quoi sont-elles imputables?

I. RECHERCHES DE O'SULLIVAN ET TOMPSON.— Il faut arriver jusqu'à O'Sullivan et Tompson ⁽¹⁾ pour trouver le premier travail méthodique sur les lois d'action des diastases. Les auteurs ont étudié l'inversion du saccharose par la sucrase. Les liqueurs sucrées, acidulées par la dose d'acide sulfurique donnant au phénomène son maximum d'intensité, étaient additionnées d'extrait de levure; à des instants déterminés, on prélevait une certaine quantité du liquide dont on arrêtait l'hydrolyse en alcalinisant; la proportion de sucre transformée était mesurée au polarimètre. Cette méthode permettait de construire par points la courbe d'inversion; O'Sullivan et Tompson effectuèrent plusieurs séries de mesures, en faisant varier les concentrations en sucre et en enzyme, le degré d'acidité, la température, et remarquèrent que, dans les différents cas étudiés, la courbe obtenue expérimentalement s'appliquait assez exactement sur une logarithmique assujettie à passer par deux points de la courbe expérimentale; ils virent de plus que toutes leurs courbes, ramenées à la même échelle, coïncidaient dans toute leur étendue: la loi du phénomène ne dépendait donc pas des conditions de concentrations et de température: c'était l'assimilation complète à l'action des acides.

S'il en était ainsi, le poids x de sucre hydrolysé au temps

⁽¹⁾ O'SULLIVAN et THOMPSON, (Invertase, *Journ of Chem. Soc.*, 1890, t. LVII, p. 834).

t dans une solution de concentration initiale a serait donné par la formule de Wilhelmy :

$$x = a(1 - e^{-kt})$$

et l'on devrait pouvoir vérifier les deux faits suivants : 1^o la proportion $\frac{x}{a}$ de saccharose hydrolysée au temps t est indé-

pendante de a ; 2^o le rapport $\frac{\frac{dx}{dt}}{a-x} = \frac{1}{t} \text{Log} \frac{1}{1 - \frac{x}{a}}$ de la

vitesse d'inversion à la quantité de saccharose encore présente dans la liqueur est constant. Or les expériences de

Duclaux et Dubourg ont prouvé que $\frac{x}{a}$ varie avec a et le cal-

cul du rapport $\frac{\frac{dx}{dt}}{a-x}$ effectué sur les résultats mêmes de O'Sullivan et Tompson montre que ce quotient croît avec le temps.

II. RECHERCHES DE DUCLAUX ET DUBOURG. — Huit ans plus tard, Duclaux ⁽¹⁾ corrigea l'erreur commise par O'Sullivan et Tompson : « Mettons, dit-il, une même quantité de sucrase, 20 mg. par exemple, dans 100 cm³ de solutions contenant 10, 20, 40 p. 100 de sucre et exposons le tout à une température de 37° ; nous observerons que, pendant les premières heures de l'action, les quantités de sucre interverti dans l'unité de temps ne seront pas du tout, comme dans le cas des acides, inégales et proportionnelles aux nombres 1, 2 et 4, c'est-à-dire aux quantités de sucre présentes dans la liqueur. Elles seront, au contraire, égales à quelques milligrammes près, ce qui prouve qu'une quantité déterminée de sucrase produit son effet toujours le même, sans se préoccu-

(¹) E. DUCLAUX, (*Traité de Microbiologie*, t. II, chap. 8 et 9).

per, comme les acides, de la quantité de sucre présente autour d'elle, et agit comme une force constante qui, pendant un temps donné, ne peut produire qu'un travail déterminé. » Cette loi n'est exacte, ajoutait Duclaux, que pour les solutions sucrées de concentrations moyennes, comprises entre 10 et 40 p. 100. Quelques années auparavant, Barth ⁽¹⁾ était arrivé à la même conclusion générale, sans toutefois que ses résultats soient absolument identiques à ceux de Duclaux ; d'après l'auteur allemand, la vitesse serait indépendante de la concentration en saccharose pour les solutions contenant de 5 à 15 p. 100 de sucre cristallisable.

Cette propriété fondamentale, signalée par Barth et Duclaux, retrouvée par Dubourg pour l'amylase de l'urine, révélait donc une différence profonde entre l'action hydrolysante des acides et celle des diastases : de plus, Duclaux reconnut que la vitesse d'inversion reste constante au début de la réaction et jusqu'à la transformation d'environ 20 p. 100 de la totalité du sucre, cette vitesse décroissant ensuite, d'après l'auteur, du fait de l'action exercée par les produits d'hydrolyse. Se basant sur ces différentes particularités de l'inversion diastasique, Duclaux admit que l'hydrolyse du saccharose par la sucrase s'effectue en deux phases : dans la première, l'action du ferment sur le sucre est indépendante de la quantité du corps à transformer et la vitesse est une constante ; mais, par suite de l'accumulation des produits d'inversion, cette première phase est suivie d'une seconde pendant laquelle la vitesse diminue, cette diminution étant proportionnelle au rapport $\frac{x}{a}$ du sucre transformé à la concentration initiale, hypothèse d'ailleurs absolument arbitraire. La vitesse est donc représentée par l'équation :

$$\frac{dx}{dt} = \bar{K} - K_1 \cdot \frac{x}{a},$$

(1) BARTH. (*Ber. d. deuts. Chem. Gesells.*, 1878, t. XI, p. 474).

et l'on a par intégration, et d'après les conditions initiales :

$$t = \frac{a}{K_1} \operatorname{Log} \frac{Ka}{Ka - K_1 x};$$

comme, d'autre part, la réaction est totale, les constantes K et K_1 sont égales et l'on obtient finalement :

$$x = a \left(1 - e^{-\frac{Kt}{a}} \right).$$

Cette formule exprime que la courbe d'inversion est une logarithmique, ainsi que l'avaient annoncé O'Sullivan et Tompson ; elle ne peut donc convenir à la première période de la transformation pendant laquelle la courbe $x = f(t)$ est une portion de droite ; de plus, elle ne rend nullement compte du fait que, *pour des valeurs moyennes de la concentration*, le poids x du sucre hydrolysé au temps t est indépendant de a . En effet, x est indépendant de a si $\frac{\partial x}{\partial a}$ est nul, quel que soit t ; or

$$\frac{\partial x}{\partial a} = 1 - e^{-\frac{Kt}{a}} - \frac{Kt}{a} e^{-\frac{Kt}{a}}.$$

En annulant $\frac{\partial x}{\partial a}$, on trouve :

$$1 = e^{-\frac{Kt}{a}} \left(1 + \frac{Kt}{a} \right)$$

ou :

$$e^{-\frac{Kt}{a}} = 1 + \frac{Kt}{a}.$$

Mais :

$$e^{-\frac{Kt}{a}} = 1 + \frac{Kt}{a} + \frac{1}{2!} \frac{K^2 t^2}{a^2} + \frac{1}{3!} \frac{K^3 t^3}{a^3} + \dots + \frac{1}{n!} \frac{K^n t^n}{a^n} + \dots$$

Donc, x ne dépend pas de a , si l'on a, pour toute valeur de t ,

$$1 + \frac{Kt}{a} + \frac{1}{2!} \frac{K^2 t^2}{a^2} + \frac{1}{3!} \frac{K^3 t^3}{a^3} + \dots + \frac{1}{n!} \frac{K^n t^n}{a^n} + \dots = 1 + \frac{Kt}{a},$$

c'est-à-dire si l'on peut négliger les termes contenant $\frac{K}{a}$ à des degrés supérieurs au premier, *ce qui exige que a soit très grand par rapport à K* .

III. RECHERCHES DE TAMMANN. — L'idée que les actions diastatiques sont des transformations réversibles domine tout le travail de Tammann ⁽¹⁾. L'auteur étudie plus spécialement deux ferments, l'invertine et l'émulsine, et montre que leur action est incomplète, la réaction progressant davantage si l'on élimine les produits d'hydrolyse; de plus, la position de l'équilibre varie avec la température et les quantités d'enzyme et de sucre.

Du point de vue cinématique, Tammann trouve que la loi de la vitesse dépend de la quantité de diastase; il fait agir sur des liqueurs sucrées identiques des doses d'invertine variant de 0 g. 001 à 0 g. 920 et voit que les courbes d'inversion obtenues sont très différentes, la vitesse étant fonction croissante du temps pour de faibles proportions d'invertine, fonction décroissante pour des proportions plus élevées; l'auteur affirme donc que les diastases ne suivent pas les lois générales des réactions catalytiques. Or, si l'on examine attentivement les résultats de Tammann, on s'aperçoit que l'anomalie qu'il signale d'une vitesse d'inversion qui croît avec le temps se présente pour des expériences de longue durée; il est donc possible qu'elle ait été le fait d'actions microbiennes.

⁽¹⁾ TAMMANN. (*Zeitsch. f. physik. Chem.*, III et XVIII; *Zeitschr. f. physiol. Ch.*, XVI, 1892).

IV. RECHERCHES DE A. BROWN, DE H. BROWN ET GLENDINNING. — Plus récemment, A. Brown ⁽¹⁾ établit les faits suivants qui, d'après lui, caractérisent l'inversion diastasique du saccharose :

1° *Le rapport de la vitesse d'hydrolyse à la concentration en saccharose croît avec le temps.*

2° *Pour des solutions de concentrations moyennes (de 5 à 30 g p. 100), une même quantité d'invertine hydrolyse dans le même temps un même poids de saccharose.*

3° *En solutions très diluées, la vitesse d'inversion croît avec la teneur en sucre.*

Se basant sur ces différents résultats, Adrian J. Brown admet que l'enzyme forme avec le saccharose une combinaison intermédiaire qui persiste un certain temps et se décompose ensuite en sucre interverti et sucrase; le corps intermédiaire sucre + enzyme ne se détruisant pas immédiatement, une quantité donnée de ferment ne peut se prêter à ces transformations qu'un nombre limité de fois pendant un temps déterminé; par suite, si le saccharose est en excès par rapport à la sucrase, la vitesse d'hydrolyse est indépendante de la concentration en sucre, tandis qu'en solutions suffisamment étendues, la quantité de sucre présente dans la liqueur influe sur la vitesse de la réaction.

Les recherches de Horace T. Brown et Glendinning ⁽²⁾ sur l'hydrolyse de l'amidon par l'amylase modifient un peu, en la complétant, la théorie de A. Brown. Ces savants rattachent l'action hydrolysante de l'amylase, tout aussi bien que celle de l'invertine, au groupe des réactions catalytiques dans lesquelles le catalyseur s'unit transitoirement au corps à trans-

(1) ADRIAN J. BROWN. (*Enzyme Action, Journ. of Chem. Soc.*, avril 1902, p. 373-388).

(2) HORACE T. BROWN et GLENDINNING. (The velocity of Hydrolysis of Starch by Diastase with some Remarks on Enzyme Action. *Journ. of Chem. Soc.*, avril 1902, p. 388-400).

former, la vitesse de combinaison étant infiniment grande par rapport à la vitesse de décomposition.

V. RECHERCHES DE VICTOR HENRI ET DE M^{lle} PHILOCHE. — L'hypothèse de Brown et Glendinning a été l'objet de vives critiques. Victor Henri ⁽¹⁾, notamment, reproche à ces auteurs de n'avoir tenu aucun compte de l'action du sucre interverti sur la vitesse d'inversion. « Cette théorie, dit-il, explique bien quelques points de l'action des diastases, mais elle est incapable de donner une représentation complète de la marche de la réaction ; en effet, le sucre interverti n'entre pas en ligne de compte dans cette théorie. »

Il confirme partiellement les résultats des savants anglais sur l'hydrolyse du saccharose par la sucrase, mais ses conclusions en diffèrent par quelques points. Il établit que, pour des solutions diluées (au-dessous de 0,1 normales), la vitesse augmente avec la concentration ; elle est indépendante de la teneur en sucre pour les solutions moyennes (entre 0,1 et 0,5 normales), et diminue ensuite à mesure que la concentration augmente ; mais, dans tous les cas, la vitesse est proportionnelle à la quantité de diastase. De plus, les produits de la réaction exercent, sur la marche du phénomène, une action retardatrice, due surtout au lévulose, et d'autant plus considérable que la quantité des produits d'hydrolyse est plus grande et la proportion de saccharose plus faible. L'auteur conclut de là que la diastase doit former avec le saccharose et le sucre interverti deux combinaisons donnant lieu à des équilibres ; en appliquant à chacun de ces équilibres la loi d'action de masse, il trouve, pour la vitesse de la réaction :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K(a-x)}{1 + m(a-x) + nx}$$

m et n étant deux constantes caractéristiques qui pourront

(1) VICTOR HENRI. (Lois générales de l'action des diastases, *Thèse*, 1903, Paris).

varier avec le milieu et la température, mais qui, une fois déterminées *empiriquement*, devront donner pour K la même valeur, quelles que soient les conditions de concentrations.

Or, deux faits semblent contredire cette hypothèse. En premier lieu, si le sucre interverti agissait en intervenant dans un équilibre chimique, l'action retardatrice du glucose devrait être égale à celle du lévulose et l'expérience montre qu'il n'en est rien.

En second lieu, l'influence retardatrice du lévulose s'exerce, *alors même que ce corps n'apparaît pas comme produit de la réaction*; c'est en effet ce qui ressort des recherches de Mlle Philoche ⁽¹⁾ sur l'hydrolyse du maltose par la maltase : le glucose, produit d'hydrolyse, retarde moins la réaction que ne le fait une même quantité de lévulose.

VI. CONCLUSIONS. — De tout ce qui précède, une conclusion se dégage nettement : les actions diastasiques présentent avec les actions catalytiques de nombreuses analogies, mais elles s'en écartent par plusieurs points; en particulier, le fait que la vitesse d'inversion peut, suivant les cas, dépendre ou non de la concentration en saccharose paraît être en contradiction avec les lois générales de la chimie auxquelles sont soumises les réactions catalytiques.

Les recherches dont je vais exposer les résultats m'ont amenée à cette conclusion que l'anomalie n'est qu'apparente et que l'inversion diastasique du saccharose, tout aussi bien que l'hydrolyse acide, obéit à la loi d'action de masse.

Il importe tout d'abord de vérifier et de compléter les résultats souvent contradictoires obtenus par les auteurs et d'essayer de les interpréter en évaluant l'importance des différents facteurs physiques et chimiques susceptibles d'entrer en jeu.

⁽¹⁾ Mlle PHILOCHE. (Recherches physico-chimiques sur l'amylase et la maltase. *Thèse* 1908, Paris).

CHAPITRE PREMIER

LOI MATHÉMATIQUE DE L'INVERSION DU SACCHAROSE
PAR LA SUCRASE

L'hydrolyse acide du saccharose est régie par la loi de Wilhelmy : *la vitesse de réaction est, pendant toute la durée du phénomène, proportionnelle à la quantité de sucre cristallisable présente dans la solution.*

L'inversion diastasique obéit-elle à cette même loi ou la vitesse est-elle, au contraire, comme l'ont affirmé les auteurs, plus grande que ne l'exigerait la proportionnalité à la concentration en saccharose à chaque instant? On ne peut prétendre apporter une solution définitive à une question aussi controversée que si l'on est en possession d'expériences nombreuses et surtout suffisamment variées, la divergence des résultats obtenus jusqu'alors étant due principalement au fait que chacun des expérimentateurs s'est placé dans des conditions particulières de concentrations en sucre et en enzyme.

Je me suis servie, dans toutes mes expériences, de liqueurs diastasiques très actives, exemptes de glycogène et parfaitement limpides, préparées à partir de la levure de boulangerie ou des levures hautes de brasserie, ayant subi un commencement de putréfaction⁽¹⁾. Les solutions sucrées étaient abandonnées au repos pendant quelques heures; lorsqu'elles avaient pris la température du laboratoire, elles étaient mélangées rapidement à des quantités déterminées d'invertine; l'inversion, suivie au polarimètre, s'effectuait dans le tube polarimétrique lui-même, maintenu à température constante⁽²⁾. Afin de contrôler les résultats obtenus, j'ai par-

(¹) H. COLIN (Préparation facile d'une solution de sucrase très active, *Bull. Chim. Suc. Dist.*, t. XXXV, 1917, p. 85).

(²) La température influe notablement, en effet, sur la vitesse d'in-

fois employé simultanément les deux méthodes de dosages, par voie optique et par réduction; les nombres trouvés se montrent concordants, aux erreurs d'expériences près, inhérentes à chaque méthode.

Soient α_0 la rotation initiale, α_t la déviation au temps t ; u et x représentant respectivement la concentration initiale en saccharose et le poids de sucre transformé à l'instant t , rapportés à 100 cm³ de liqueur, on a, en désignant par l la longueur en décimètres du tube polarimétrique et par $[\alpha']$ le pouvoir rotatoire du sucre interverti, à la température de l'expérience :

$$(1) \quad \alpha_0 = \frac{66,5 \cdot a \cdot l}{100}$$

$$(2) \quad \alpha_t = \frac{66,5 (a - x) l}{100} + \frac{[\alpha'] \frac{20}{19} x \cdot l}{100}$$

De l'équation (2), on déduit immédiatement la valeur de x :

$$x = \frac{66,5 a - 100 \frac{\alpha_t}{l}}{66,5 - \frac{20}{19} [\alpha']},$$

et, en tenant compte de (1) :

$$(3) \quad x = \frac{100 (\alpha_0 - \alpha_t)}{l \left(66,5 - \frac{20}{19} [\alpha'] \right)}.$$

Les tableaux suivants résument un grand nombre d'expériences (1) ; l'espace qui m'est accordé ne me permet de publier que les résultats les plus essentiels. J'ai fait figurer, à côté des valeurs x déduites des lectures polarimétriques par application de la formule (3), les valeurs x' données par

l'inversion. Si l'on hydrolyse par une même dose de sucrase une même liqueur sucrée, le poids de sucre transformé en une heure, dans 100 cm³ de solution, égal à 1 g. 362 si l'on opère à 17°, s'élève à 1 g. 884 lorsque la température de l'expérience est 23°.

(1) Je me suis toujours assurée que, même en solutions très concentrées, l'hydrolyse diastasique du saccharose est totale.

l'équation de Wilhelmy, $x' = a(1 - e^{-kt})$, c'est-à-dire les poids de sucre qui auraient été intervertis si la réaction diastasique s'était effectuée suivant la même loi que l'hydrolyse acide.

La formule (3) permet de calculer la limite supérieure de l'erreur qu'on peut commettre dans la mesure de x . Si l'on se sert du tube à 5 dm. et que la température de l'expérience soit de 15°, un écart de 2' entre deux lectures polarimétriques entraîne une erreur absolue sur x égale à :

$$\Delta x = \frac{100 \times \frac{2}{60}}{5 \left[66,5 - \frac{20}{19} (-20,30) \right]} = 0 \text{ g. } 0075.$$

Cette erreur se trouve multipliée par 2,5 ou par 5 si l'on emploie un tube à 2 dm. ou à 1 dm.

Conditions expérimentales : Concentration en saccharose, a , variable ; Concentration en sucrase : $n = 2 \text{ cm}^3$ dans 100 cm^3 de solution.

Temps en 1/4 d'heure	$a = 20 \text{ g. p. } 100 \text{ cm}^3$ Température : $\tau = 16^\circ$		$a = 10 \text{ g. p. } 100 \text{ cm}^3$ Température : $\tau = 14^\circ$	
	x	x'	x	x'
	g.	g.	g.	g.
2	0,360	—	0,321	—
4	0,720	0,700	0,640	0,630
6	1,081	1,060	0,944	0,930
8	1,460	1,380	1,264	1,220
10	1,877	1,700		
12	2,290	2,080	2,044	1,780
14	2,731	2,420	2,399	2,050
16	3,205	2,680	2,739	2,300
18	3,793	3	3,060	2,550
20	4,267	3,300	3,366	2,780
24	5,197	3,960	4,060	3,240
28	6,107	4,460	4,780	3,660
32	6,923	5	5,380	4,060
36	7,667	5,600	5,980	4,450
40	8,350	6,200		

Conditions expérimentales : a , variable ; $n = 2 \text{ cm}^3 \text{ p. } 100$ environ.

Temps en 1/4 d'heure	$a = 3 \text{ g. p. } 100 \text{ cm}^3$ $\tau = 18^0$		$a = 2 \text{ g. p. } 100 \text{ cm}^3$ $\tau = 16^0$		$a = 1 \text{ g. p. } 100 \text{ cm}^3$ $\tau = 17^0$	
	x	x'	x	x'	x	x'
	g.	g.	g.	g.	g.	g.
1	0,117	—	0,091	—	0,098	—
2	0,242	0,231	0,235	0,233	0,189	0,186
3	0,390	0,339	0,344	0,342	0,265	0,264
4	0,550	0,444	0,508	0,452	0,341	0,338
5	0,717	0,546	0,645	0,542	0,402	0,409
6	0,883	0,642	0,781	0,626	0,462	0,462
7	1,058	0,735	0,925	0,720	0,531	0,515
8	1,217	0,822	1,062	0,802	0,591	0,563
9	1,384	0,909	1,168	0,874		
10	1,528	0,993	1,259	0,948	0,690	0,606
11	1,658	1,071	1,358	1,010		
12	1,749	1,149			0,745	0,645
13	1,832	1,206	1,548	1,130		
14	1,919	1,290				

De l'examen des tableaux qui précèdent, un fait semble se dégager : les différences $x - x'$ sont, pour une même valeur du temps, d'autant plus grandes que la concentration en saccharose, a , est plus élevée ; mais cette conclusion a besoin d'être vérifiée de plus près, les expériences n'étant pas toutes rigoureusement comparables. Il importe, pour cela, de se placer dans des conditions parfaitement identiques de concentration en sucrase et de température.

Des liqueurs sucrées à 1 g., 4 g., 10 g., 20 g. p. 100 ont été hydrolysées par une même quantité de sucrase, 2 cm³ p. 100, à la température de 15°. *Les différences $x - x'$ vont nettement en croissant avec la concentration en sucre.*

Temps en 1/4 d'heure	Différences $x - x'$			
	$a = 1 \text{ g.}$ p. 100 cm ³	$a = 4 \text{ g.}$ p. 100 cm ³	$a = 10 \text{ g.}$ p. 100 cm ³	$a = 20 \text{ g.}$ p. 100 cm ³
	g.	g.	g.	g.
1	—	—	—	—
2	0,003	0,005	0,010	0,020
3	0,003	0,014	—	0,031
4	0,005	—	0,044	0,080
5	0,007	0,068	0,124	0,177
6	—	0,117	—	0,210
7	0,016	0,178	0,308	—
8	0,028	0,217	—	0,525
9	0,084	0,222	0,586	0,793
10	0,098	0,239	0,718	0,967

La loi d'action de la sucrase est donc d'autant plus voisine de la loi logarithmique que la teneur en saccharose est plus faible, la quantité de diastase restant la même. On peut alors prévoir que, *pour des valeurs suffisamment petites du rapport $\frac{\text{saccharose}}{\text{sucrase}}$, la formule de Wilhelmy sera rigoureusement applicable, c'est-à-dire que l'inversion diastasique sera régie par la même loi que l'hydrolyse acide ; c'est en effet ce que l'expérience permet de vérifier* ⁽¹⁾. On a fait agir, à la dose de 5 cm³ p. 100, une sucrase très active sur des liqueurs sucrées assez diluées, l'hydrolyse s'effectuant dans le tube polarimétrique lui-même, maintenu à température constante. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux suivants :

⁽¹⁾ H. COLIN et A. CHAUDUN (Sur la loi d'action de la sucrase, *C. R. Ac. Sc.*, t. CLXVII, 1918, p. 208).

Conditions expérimentales : a , variable ; $n = 5 \text{ cm}^3 \text{ p. } 100 \text{ cm}^3$; $\tau = 22^\circ$.Longueur du tube polarimétrique : $l = 5 \text{ dm}$.

Temps en 1/4 d'heure	$a = 0 \text{ g. } 5$ p. 100 cm^3		$a = 1 \text{ g.}$ p. 100 cm^3		$a = 1 \text{ g. } 5$ p. 100 cm^3		$a = 2 \text{ g.}$ p. 100 cm^3	
	x	x'	x	x'	x	x'	x	x'
1	g. 0,206	g. —	g. 0,413	g. —	g. 0,613	g. —	g. 0,827	g. —
2	0,319	0,328	0,651	0,655	1,010	0,990	1,310	1,310
3	0,398	0,398	0,789	0,798	1,195	1,189	1,586	1,596
5	0,459	0,465	0,920	0,931	1,380	1,391	1,840	1,860
7	0,483	0,488	0,966	0,977	1,456	1,461	1,946	1,953
11	0,498	0,497	0,994	0,996				

Conditions expérimentales : a , variable ; $n = 5 \text{ cm}^3 \text{ p. } 100 \text{ cm}^3$; τ , variable.

Temps en 1/4 d'heure	$a = 2 \text{ g. } 5 \text{ p. } 100 \text{ cm}^3$ $\tau = 19^\circ$; $l = 5 \text{ dm}$.		$a = 5 \text{ g. } 1 \text{ p. } 100 \text{ cm}^3$ $\tau = 23^\circ$; $l = 5 \text{ dm}$.		$a = 10 \text{ g. p. } 100 \text{ cm}^3$ $\tau = 24^\circ$; $l = 2 \text{ dm}$.	
	x	x'	x	x'	x	x'
1	g. 0,827	g. —	g. 1,623	g. —	g. —	g. —
2	1,448	1,387	2,470	2,720	2,720	—
3	1,854	1,755	3,566	3,460	3,870	3,791
4	2,080	2,005	4,071	3,960	4,904	4,701
5	2,200	2,170	4,351	4,300	5,958	5,480
6	2,300	2,280	4,545	4,526	6,821	6,142
8	2,380	2,402	4,778	4,789	8,047	7,191
10	2,410	2,457	4,879	4,903	8,718	7,955

On voit que, pour les quatre premières expériences, les quantités $x - x'$, tantôt positives, tantôt négatives, sont très petites et inférieures aux erreurs d'expérience.

Mais, dès la cinquième expérience ($a = 2 \text{ g. } 5 \text{ p. } 100 \text{ cm}^3$), les différences entre les valeurs de x fournies par le polarimètre et celles qu'on tire de la formule de Wilhelmj deviennent

appréciables et sont, pour une même valeur du temps, d'autant plus considérables que les solutions sucrées sont plus concentrées.

Si l'on opère en présence de quantités d'invertine de plus en plus grandes, les mêmes faits se reproduisent identiquement ; mais la valeur de a à partir de laquelle la formule de Wilhelmy cesse d'être applicable, croît comme la proportion d'enzyme.

C'est ce qu'on déduit facilement d'une série d'expériences dont les résultats sont résumés ci-dessous.

1^o Conditions expérimentales (1) :
 a , variable ; $n = 5 \text{ cm}^3 \text{ p. } 100$; $\tau = 21^0$.

Temps en 1/4 d'heure	$a = 0 \text{ g. } 5$ p. 100 cm^3		$a = 1 \text{ g.}$ p. 100 cm^3		$a = 1 \text{ g. } 5$ p. 100 cm^3		$a = 2 \text{ g.}$ p. 100 cm^3	
	x	x'	x	x'	x	x'	x	x'
	g.	g.	g.	g.	g.	g.	g.	g.
1	0,209	—	0,413	—	0,505	—	0,560	—
2	0,333	0,337	0,658	0,659	0,884	0,841	1,008	0,964
3	—	—	—	—	1,095	1,063	1,350	1,254
4	0,441	0,443	0,864	0,874	1,272	1,210	1,595	1,464

2^o Conditions expérimentales :
 a , variable ; $n = 8 \text{ cm}^3 \text{ p. } 100$; $\tau = 20^0$.

Temps en 1/4 d'heure	$a = 0 \text{ g. } 5$ p. 100 cm^3		$a = 1 \text{ g.}$ p. 100 cm^3		$a = 1 \text{ g. } 5$ p. 100 cm^3		$a = 2 \text{ g.}$ p. 100 cm^3		$a = 2 \text{ g. } 5$ p. 100 cm^3	
	x	x'	x	x'	x	x'	x	x'	x	x'
	g.	g.	g.	g.	g.	g.	g.	g.	g.	g.
1	0,216	—	0,409	—	0,648	—	0,741	—	0,779	—
2	0,339	0,339	0,656	0,651	1,019	1,017	1,304	1,210	1,427	1,317
3	0,414	0,409	0,862	0,794	1,258	1,225	1,582	1,504	1,821	1,687
4	0,440	0,448	—	—	1,327	1,345	1,736	1,688	—	—

(1) La liqueur diastasique employée dans les trois expériences suivantes était un peu moins active que celle qui avait servi aux mesures précédentes.

3^o Conditions expérimentales : a , variable; $n = 10 \text{ cm}^3 \text{ p. } 100$; $\tau = 20^0$.

Temps en 1/4 d'heure	$a = 0 \text{ g. } 5$ p. 100 cm^3		$a = 1 \text{ g.}$ p. 100 cm^3		$a = 2 \text{ g.}$ p. 100 cm^3		$a = 2 \text{ g. } 5$ p. 100 cm^3		$a = 3 \text{ g.}$ p. 100 cm^3	
	x	x'	x	x'	x	x'	x	x'	x	x'
1	g. 0,215	—	g. 0,420	—	g. 0,842	—	g. 0,910	—	g. 1,020	—
2	0,338	0,337	0,660	0,664	1,331	1,328	1,578	1,490	1,775	1,695
3	0,412	0,408	0,814	0,805	1,622	1,610	1,982	1,857	2,242	2,139
4	0,444	0,446	0,881	0,887	1,769	1,774	2,186	2,092	2,649	2,433

Dans les trois cas, la formule logarithmique s'applique pour les solutions contenant 0 g. 5 et 1 g. p. 100 de saccharose ; mais le phénomène change d'allure pour $1 < a < 1,5$ lorsque la teneur en sucrase est de 5 cm^3 p. 100, pour $1,5 < a < 2$ si $n = 8 \text{ cm}^3$ p. 100, pour $2 < a < 2,5$, quand $n = 10 \text{ cm}^3$ p. 100.

C'est donc de la valeur du rapport $\frac{\text{saccharose}}{\text{sucrase}}$ et non de la valeur absolue de la concentration en sucre que dépend la marche de l'hydrolyse.

Par suite, on peut, dès à présent, énoncer les résultats fondamentaux suivants :

1^o L'inversion du saccharose par l'invertine de levure s'effectue suivant la loi logarithmique pour les valeurs du rapport $\frac{\text{saccharose}}{\text{sucrase}}$ inférieures à une certaine limite qui dépend de l'activité de l'enzyme employé ; dès que le rapport $\frac{\text{saccharose}}{\text{sucrase}}$ est supérieur à cette limite, la vitesse d'hydrolyse est plus grande que celle qu'on déduirait de la formule de Wilhelmy.

2^o Lorsque l'inversion du sucre par la sucrase ne suit pas la loi logarithmique, les différences $x - x'$ entre les valeurs de x déduites des lectures polarimétriques ou des dosages par réduction et celles qu'on calcule au moyen de l'équation

$x' = a(1 - e^{-kt})$ sont, pour une même valeur du temps, d'autant plus grandes que les solutions sont plus concentrées en sucre, la teneur en sucrase et la température étant les mêmes pour toutes les liqueurs.

Il existe donc une différence essentielle entre l'inversion diastasique et l'inversion acide du saccharose; tandis que la loi qui régit le premier phénomène dépend de la valeur du rapport $\frac{\text{saccharose}}{\text{sucrase}}$, l'hydrolyse acide du sucre cristallisable s'effectue toujours d'après l'équation de Wilhelmy, *même si l'on oppose à de fortes quantités de saccharose des doses d'acides de plus en plus petites.*

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SUCRE ET DE LA CONCENTRATION EN ENZYME SUR LA VITESSE D'HYDROLYSE DU SACCHAROSE PAR LA SUCRASE.

J'ai étudié, au chapitre précédent, la loi mathématique de l'inversion diastasique du saccharose et j'ai démontré que l'allure du phénomène dépend essentiellement de la valeur du rapport $\frac{\text{saccharose}}{\text{sucrase}}$.

Il est nécessaire d'examiner la réaction de plus près, en faisant varier, toutes choses restant égales d'ailleurs, les quantités de sucre et de catalyseur.

On peut dès à présent prévoir que la vitesse d'hydrolyse, c'est-à-dire *le poids de sucre transformé pendant l'unité de temps dans 100 cm³ de solution*, sera différemment affectée par les variations de concentrations en saccharose et en enzyme suivant que la sucrase sera ou non en excès par rapport au sucre cristallisable.

I. — LA SUCRASE EST EN EXCÈS PAR RAPPORT AU SACCHAROSE

Lorsque le rapport $\frac{\text{saccharose}}{\text{sucrase}}$ est inférieur à une certaine limite, caractéristique de la diastase employée, l'hydrolyse s'effectue suivant la loi de Wilhelmy, c'est-à-dire que la vitesse est, à chaque instant, proportionnelle à la teneur en sucre cristallisable.

Quelle est alors l'influence de la concentration en sucre et de la concentration en enzyme sur cette vitesse? Y a-t-il ou non parallélisme entre l'inversion par les acides et l'inversion par l'invertine?

1° *Influence de la concentration en sucre.* — L'examen du premier tableau de la page 315 nous renseigne immédiatement sur la relation entre la concentration initiale en saccharose, a , et la vitesse d'inversion : *lorsque le phénomène obéit à la loi de Wilhelmy, le poids de sucre, x , hydrolysé au temps t , est, toutes choses restant égales d'ailleurs, proportionnel à a .* Il y a donc, à cet égard, une analogie complète entre l'hydrolyse acide et l'hydrolyse diastasique.

2° *Influence de la concentration en sucrase.* — Ce premier résultat acquis, il reste à étudier de quelle façon varie la vitesse d'hydrolyse lorsque, le rapport $\frac{\text{saccharose}}{\text{sucrase}}$ étant assez petit pour que l'inversion s'effectue d'après la loi logarithmique, on augmente progressivement la proportion de sucrase, la teneur en saccharose demeurant constante.

Sur une solution de saccharose à 0 g. 4 p. 100 cm³, on fait agir des doses croissantes d'invertine de levure, à 25°. Contrairement à ce qui se passe dans l'hydrolyse acide, *la vitesse est indépendante de la quantité de catalyseur.*

Temps en 1/4 d'heure	Poids de sucre hydrolysé dans 100 cm ³			
	$n = 2 \text{ cm}^3 \text{ 5}$ p. 100 cm ³	$n = 5 \text{ cm}^3$ p. 100 cm ³	$n = 7 \text{ cm}^3 \text{ 5}$ p. 100 cm ³	$n = 10 \text{ cm}^3$ p. 100 cm ³
	g.	g.	g.	g.
1	0,203	0,211	0,218	0,218
2	0,303	0,305	0,305	0,305
3	0,344	0,344	0,344	0,344
5	0,379	0,380	0,380	0,382
7	0,388	0,390	0,390	0,390

Donc, tandis que, dans l'hydrolyse du saccharose par les acides, la vitesse de transformation est fonction croissante de la concentration en sucre et de la concentration en acide, *la vitesse d'inversion du saccharose par la sucrase est, dans le cas de la loi logarithmique, proportionnelle à a et indépendante de n.*

II. — LE SACCHAROSE EST EN EXCÈS PAR RAPPORT

A LA SUCRASE

Dès que la quantité de saccharose devient suffisamment grande relativement à la teneur en sucrase, les valeurs x déduites de l'expérience s'écartent notablement de celles qu'on tire de la formule de Wilhelmy. Quelle est alors l'allure du phénomène ?

Suivons l'hydrolyse diastasique de solutions sucrées de diverses concentrations ; quelques-uns des résultats obtenus sont consignés dans les tableaux ci-dessous où j'ai fait figurer le poids x de saccharose interverti à chaque instant et la vitesse de réaction V , c'est-à-dire la quantité de sucre cristallisable disparue dans 100 cm³ de solution pendant chaque unité de temps.

Temps en 1/4 d'heure	$a = 2 \text{ g. p. } 100 \text{ cm}^3$ $n = 2 \text{ cm}^3 \text{ p. } 100 \text{ cm}^3$ $\tau = 14^0$		$a = 4 \text{ g. p. } 100 \text{ cm}^3$ $n = 4 \text{ cm}^3 \text{ p. } 100 \text{ cm}^3$ $\tau = 16^0$	
	x	V	x	V
	g.	g.	g.	g.
1	0,001	0,001	0,228	0,228
2	0,235	0,144	0,456	0,228
3	0,364	0,131	0,678	0,222
4	0,508	0,144	0,904	0,226
5	0,645	0,137	1,126	0,222
6	0,781	0,136	1,354	0,228
7	0,925	0,144	1,578	0,224
8	1,062	0,137	1,798	0,220
9	1,168	0,106	2,020	0,222
10	1,253	0,091	2,200	0,180
11	1,358	0,099	2,372	0,172
12			2,532	0,160
13	1,548	0,190 : 2	2,674	0,142
14			2,802	0,128
15	1,684	0,136 : 2	2,920	0,118
16			3,032	0,112
17	1,736	0,052 : 2		
18			3,234	0,202 : 2
20			3,392	0,158 : 2
22			3,514	0,122 : 2

Temps en 1/4 d'heure	$a = 4 \text{ g. } 2 \text{ p. } 100 \text{ cm}^3$ $n = 3 \text{ cm}^3 \text{ p. } 100 \text{ cm}^3$ $\tau = 15^0$		$a = 10 \text{ g. p. } 100 \text{ cm}^3$ $n = 5 \text{ cm}^3 \text{ p. } 100 \text{ cm}^3$ $\tau = 19^0$	
	x	V	x	V
	g.	g.	g.	g.
1	0,452	0,452	1,360	1,360
2	0,904	0,452	2,720	1,360
3	1,356	0,452	3,870	1,150
4	1,762	0,406	4,962	1,092
5	2,107	0,345	5,958	0,996
6	2,391	0,284	6,821	0,863
7	2,659	0,268	7,530	0,799
8	2,912	0,253	8,064	0,534
9	3,127	0,215	8,507	0,443
10	3,311	0,184	8,833	0,326
11	3,464	0,153		
12	3,585	0,121	9,290	0,457 : 2
13	3,691	0,106		
14	3,776	0,085	9,558	0,268 : 2
18			9,845	0,287 : 4

Un fait se dégage nettement de ces tableaux : dans chaque expérience, la vitesse d'hydrolyse, constante dans la première phase de la réaction, diminue progressivement

durant la seconde ; si l'on calcule le quotient $\frac{\Delta x}{\Delta t} \frac{1}{a-x}$ de la

vitesse moyenne par la concentration moyenne en saccharose, on s'aperçoit qu'il croît d'abord assez rapidement avec le temps, puis l'augmentation devient de moins en moins sensible pour disparaître presque totalement lorsque la transformation du sucre cristallisable en sucre interverti touche à sa fin.

Aucune autre conclusion n'est possible, les expériences précédentes n'étant pas comparables ; au contraire, celles qui suivent ont été effectuées en série.

1° *Influence de la concentration en sucre.* — Soient des solutions de saccharose à 5, 8, 12, 15, 20 et 30 g. p. 100 ; on hydrolyse, à 14°, par une sucrase assez active employée à raison de 4 cm³ p. 100 ; au bout d'une demi-heure, on dose par réduction en opérant sur 5 cm³ de chacune des liqueurs sucrées.

a) *Solution à 5 g. p. 100.*

Sucre interverti en 30 minutes dans 5 cm³ = 0 g. 020

Sucre interverti dans 100 cm³ = 0 g. 400

b) *Solution à 8 g. p. 100.*

Sucre interverti en 30 minutes dans 5 cm³ = 0 g. 0198

Sucre interverti dans 100 cm³ = 0 g. 396

c) *Solution à 12 g. p. 100.*

Sucre interverti en 30 minutes dans 5 cm³ = 0 g. 0204

Sucre interverti dans 100 cm³ = 0 g. 408

d) *Solution à 15 g. p. 100.*

Sucre interverti en 30 minutes dans 5 cm³ = 0 g. 0195

Sucre interverti dans 100 cm³ = 0 g. 390

e) *Solution à 20 g. p. 100.*Sucre interverti en 30 minutes dans 5 cm³ = 0 g. 0191Sucre interverti dans 100 cm³ = 0 g. 382f) *Solution à 30 g. p. 100.*Sucre interverti en 30 minutes dans 5 cm³ = 0 g. 0175Sucre interverti dans 100 cm³ = 0 g. 350

Les poids de sucre intervertis après une demi-heure par la même quantité de sucrase agissant à la même température sont sensiblement les mêmes pour les quatre premières solutions ; mais la quantité de sucre transformée est déjà plus faible quand la concentration atteint 20 p. 100 et elle diminue encore quand la teneur en saccharose s'élève à 30 p. 100. On est donc en mesure d'affirmer que, dans les débuts de la réaction, tout au moins, *la vitesse d'hydrolyse est, dans des conditions identiques, indépendante de la concentration initiale en saccharose tant que celle-ci reste inférieure à une certaine limite.*

Cette limite est d'ailleurs la même si l'on change la concentration en sucrase ; c'est ce qu'on peut déduire de l'expérience suivante.

Des solutions sucrées, de concentrations croissantes, ont été hydrolysées, à 16°, par une invertine semblable à celle qui a servi précédemment, la teneur en sucrase n'étant égale, cette fois, qu'à 2 cm³ p. 100 ; des mesures faites au polarimètre, de quart d'heure en quart d'heure, ont fourni les résultats suivants :

Temps en 1/4 d'heure	Poids de sucre hydrolysé par 1/4 d'heure dans 100 cm ³ de solution							
	$a = \frac{2 \text{ g.}}{p. 100}$	$a = \frac{3 \text{ g.}}{p. 100}$	$a = \frac{4 \text{ g.}}{p. 100}$	$a = \frac{5 \text{ g.}}{p. 100}$	$a = \frac{10 \text{ g.}}{p. 100}$	$a = \frac{15 \text{ g.}}{p. 100}$	$a = \frac{20 \text{ g.}}{p. 100}$	$a = \frac{30 \text{ g.}}{p. 100}$
	g.	g.	g.	g.	g.	g.	g.	g.
1	0,195	0,200	0,198	0,198	0,195	0,192	0,190	0,175
2	0,192	0,192	0,200	0,196	0,194	0,194	0,188	0,178
3	0,200	0,195	0,200	0,204	0,197	0,194	0,188	0,173
4	0,196	0,198	0,194	0,202	0,196	0,195	0,186	0,181
5	0,200	0,200	0,198	0,197	0,197	0,197	0,192	0,179
6	0,175	0,199	0,198	0,200	0,199	0,193	0,190	0,177
7	0,142	0,196	0,200	0,200	0,200	0,195	0,187	0,176
8		0,192	0,195	0,200	0,198	0,197	0,187	0,176
9		0,202	0,200	0,194	0,198	0,197	0,190	0,178
10		0,181	0,196	0,198	0,197	0,192	0,190	0,172
11		0,158	0,196	0,196	0,196	0,192	0,186	0,172
12			0,199	0,201	0,194	0,194	0,190	0,175
13			0,198	0,198	0,196	0,195	0,190	0,172
14			0,198	0,200	0,194	0,191	0,188	0,178
15			0,202	0,192	0,198	0,194	0,189	0,176
16			0,189	0,200	0,196	0,195	0,187	0,180
17			0,160	0,203	0,198	0,195	0,190	0,174
18				0,200	0,194	0,195	0,188	0,174
19				0,198	0,194	0,190		0,174
20				0,179	0,199	0,192		0,176
21				0,150	0,197	0,193		0,173
22					0,196	0,194		0,175
23					0,192	0,194		0,172
24					0,194	0,192		
25					0,194	0,193		

Ici encore, ce n'est qu'à partir de la solution à 20 p. 100 que l'on constate une diminution de la vitesse d'inversion.

Relevons cette observation importante. Tandis que la vitesse reste constante pendant 1 h. 1/4 seulement dans la solution la moins concentrée, cette période de régularité se poursuit durant 2 h. 1/2, 3 h. 3/4, 5 heures pour les solutions contenant 3 g., 4 g., 5 g. p. 100 de saccharose et les quantités de sucre non hydrolysées qui subsistent dans ces différentes liqueurs au moment où commence la seconde phase de la transformation se trouvent respectivement égales à 1 g. 010, 1 g. 030, 1 g. 028, 1 g. 025 ; *elles sont donc sensiblement les mêmes.*

2° *Influence de la quantité de sucrase.* — Il reste à étudier comment varie la vitesse d'hydrolyse avec la teneur en sucrase.

Dans quatre matras contenant chacun 25 cm³ d'une solution de saccharose à 5 p. 100, on introduit des doses d'invertine respectivement égales à 1 cm³, 1 cm³ 5, 2 cm³, 2 cm³ 5 en ramenant, bien entendu, toutes les liqueurs au même volume.

On dose par réduction, en opérant sur 5 cm³, le poids de sucre interverti après une demi-heure, à 17°.

Les nombres trouvés 14 mg. 75, 22 mg. 6, 29 mg. et 36 mg. 6 sont entre eux comme les nombres 1, 1,5, 2, 2,5, qui mesurent les quantités de catalyseur.

D'autres essais, en grand nombre, ont été effectués.

Toujours, les poids de sucre transformés après des temps égaux dans des liqueurs également concentrées en saccharose sont proportionnels à la teneur en sucrase, tant que la vitesse d'inversion demeure constante, autrement dit, tant que le sucre non hydrolyse reste en excès par rapport à l'enzyme.

1° Conditions expérimentales :

Concentration en saccharose : $a = 20$ g, p. 100 cm³. $\tau = 16^0$.

Temps en 1/2 heures	Poids de sucre hydrolysé dans 100 cm ³	
	$n = 2$ cm ³ p. 100	$n = 6$ cm ³ p. 100
	g.	g.
1	0,360	1,046
2	0,720	2,149
3	1,081	3,195
4	1,460	4,315
5	1,851	5,539
6	2,165	6,485
7	2,528	7,561
8	2,895	8,689
9	3,261	9,770
10	3,632	10,872
11	3,958	11,891
12	4,315	12,953

2° Conditions expérimentales :

Conditions expérimentales : $a = 4$ g. p. 100 cm³. $\tau = 16^\circ$.

Temps en 1/4 d'heure	Poids de sucre hydrolysé dans 100 cm ³				
	1 cm ³ n p.	2 cm ³ n p.	3 cm ³ n p.	4 cm ³ n p.	5 cm ³ n p.
	g.	g.	g.	g.	g.
	n	n	n	n	n
1	0,137	0,308	0,452	0,632	0,744
2	0,275	0,595	0,904	1,226	1,440
3	0,412	0,878	1,350	1,762	2,032
4	0,550	1,206	1,762	2,261	2,572
5	0,695	1,534	2,107	2,663	3,035
6	0,832	—	2,391	2,970	3,344
7	0,970	—	2,659	3,257	—
8	1,108	—	2,912	3,437	3,751
9	1,245	2,605	3,121	—	—
10	1,382	2,734	3,311	3,540	3,810

Enfin, il ressort du tableau ci-dessus que la quantité de sucre cristallisable présente dans les différentes solutions lorsque la vitesse d'inversion commence à décroître est d'autant plus grande que la teneur en sucrase est plus considérable elle-même.

Soient a et n les concentrations en saccharose et en sucrase et V_0 la vitesse initiale d'hydrolyse, c'est-à-dire le poids de sucre interverti dans 100 cm³ pendant le premier quart d'heure ; si l'on veut représenter graphiquement les variations de V_0 en fonction de a pour les diverses valeurs de n ou les variations de V_0 avec n quand on donne à a des valeurs déterminées, il est nécessaire de s'adresser à une même liqueur diastasique et d'opérer toujours à la même température.

Le tableau ci-contre permet de voir comment V_0 varie avec a et n .

	$a = 0 \text{ g.}$	$a = 1 \text{ g.}$	$a = 2 \text{ g.}$	$a = 3 \text{ g.}$	$a = 4 \text{ g.}$	$a = 5 \text{ g.}$	$a = 7 \text{ g.}$	$a = 10 \text{ g.}$	$a = 20 \text{ g.}$	$a = 30 \text{ g.}$	$a = 40 \text{ g.}$
$n = 2 \text{ cm}^3 \text{ p. } 100 \text{ cm}^3$	0,220	0,444	0,462	0,459	0,463	0,460	0,458	0,456	0,416	0,378	0,357
$n = 3 \text{ » »}$	0,218	0,442	0,692	0,695	0,690	0,694	0,694	0,689	0,628	0,574	0,535
$n = 5 \text{ » »}$	0,225	0,440	0,886	1,150	1,152	1,149	1,154	1,150	1,046	0,955	0,889
$n = 7 \text{ » »}$	0,220	0,443	0,880	1,320	1,615	1,610	1,616	1,614	1,468	1,338	1,256
$n = 10 \text{ » »}$	0,222	0,440	0,884	1,318	1,764	2,208	2,304	2,298	2,089	1,897	1,740

La figure 1 représente les variations de V_0 avec a lorsqu'on donne à n les valeurs 2 cm^3 , 3 cm^3 , 5 cm^3 , 7 cm^3 et $10 \text{ cm}^3 \text{ p. } 100$.

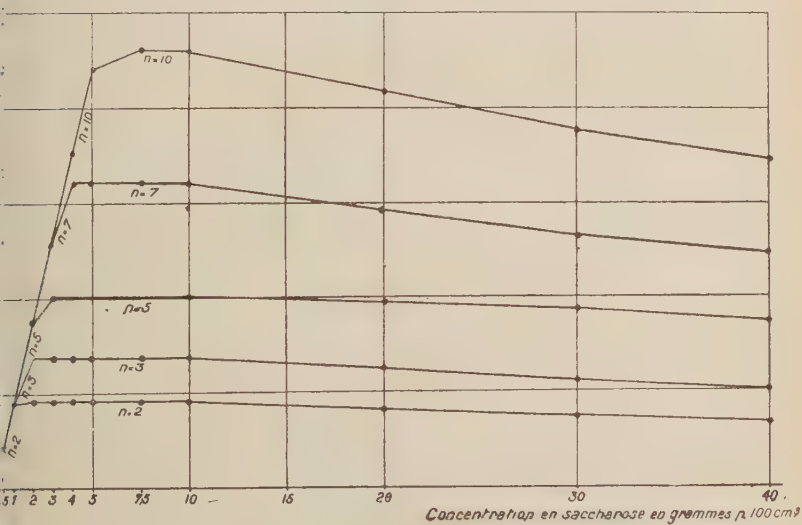


Fig. 1

Les formes des courbes $V_0 = f(n)$, pour a compris entre 0 g. 5 et 7 g. 5 p. 100 cm³, sont indiquées dans la figure 2.

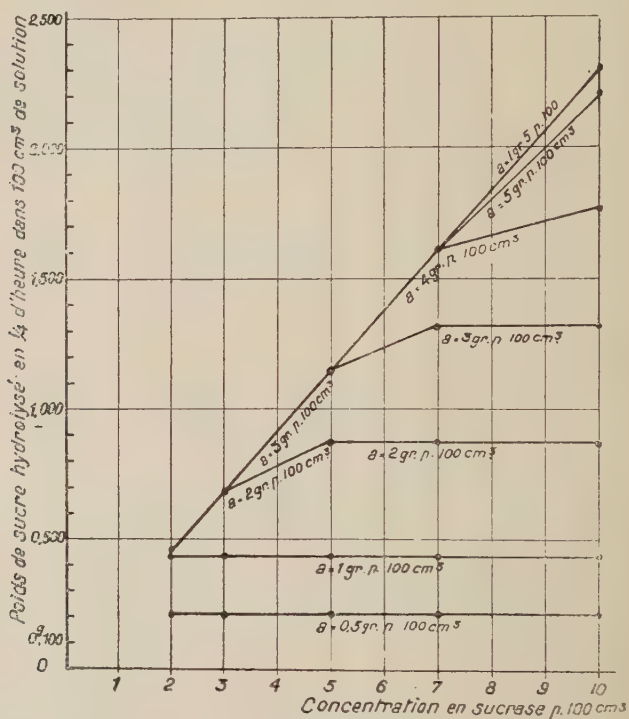


Fig. 2

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA VISCOSITÉ SUR LA VITESSE D'HYDROLYSE

I. — RELATION ENTRE LA VITESSE D'HYDROLYSE ET LA VISCOSITÉ

J'ai signalé, sans y insister jusqu'alors, qu'à partir d'une certaine concentration en saccharose, *indépendante de la*

proportion de sucrase, la vitesse d'inversion diminue si l'on augmente la quantité de sucre.

Quelle est la relation entre cette diminution de vitesse et l'accroissement de concentration ? Quelle interprétation peut-on donner du phénomène ?

Des solutions sucrées, de concentrations croissantes, sont hydrolysées par une sucrase très active, employée à la dose de 5 cm³ p. 100, à 23°. La vitesse d'inversion, mesurée par le poids de saccharose interverti en une demi-heure dans 100 cm³ de solution, s'abaisse déjà sensiblement lorsque le titre en sucre cristallisable varie de 10 g. à 20 g. p. 100 ⁽¹⁾. Si l'on s'adresse à des liqueurs contenant respectivement 10 g., 20 g., 30 g., 40 g., 50 g. et 60 g. p. 100 de saccharose ⁽²⁾, on trouve, pour les vitesses de transformation, les nombres 137 cg., 125 cg. 5, 114 cg., 106 cg. 5, 99 cg. et 94 cg. La vitesse diminue donc de 11 cg. 5, 23 cg. 30 cg. 5, 38 cg., 43 cg., lorsque la teneur en saccharose s'élève de 10 g. p. 100 à 20, 30, 40, 50, 60 g. p. 100. Or, on sait que la viscosité des liqueurs sucrées s'accroît notablement avec leur concentration ; il est intéressant, dès lors, de rechercher s'il existe une relation simple entre la diminution de la vitesse d'hydrolyse et l'augmentation de viscosité.

Soit T le nombre de secondes nécessaires à l'écoulement du volume liquide compris entre les deux traits de jauge du viscosimètre d'Ostwald ; la viscosité est proportionnelle à T ; en mesurant ainsi la viscosité relative des différentes solutions soumises à l'expérience, on obtient les nombres 50, 65, 95, 134, 224 et 390 ; il apparaît immédiatement que la variation ΔV de la vitesse d'hydrolyse n'est pas proportionnelle à

⁽¹⁾ H. COLIN et A. CHAUDUN (*C. R. Ac. Sc.*, t. CLXVIII, 1919, p. 1274).

⁽²⁾ On doit s'adresser à des solutions assez concentrées pour que le phénomène présente une phase de vitesse constante ; c'est pour cette raison qu'on a pris comme terme de comparaison une liqueur contenant 10 g. de saccharose pour 100 cm³.

la variation $\Delta\gamma$ de la viscosité ; dans ces conditions, $\frac{\Delta V}{\Delta\gamma}$ dépendra, non seulement de γ , mais encore de $\Delta\gamma$, et la considération du rapport $\frac{\Delta V}{\Delta\gamma}$ ne donnera aucun renseignement sur la forme de l'équation qui relie la vitesse à la viscosité ; on peut alors essayer de substituer à la viscosité γ une autre variable qui en dépende et il est naturel de penser à son inverse, la fluidité F . Pour la commodité des calculs, on prendra pour mesure de la fluidité ⁽¹⁾ la quantité $\frac{1}{T} \cdot 10^3$; les valeurs de la fluidité pour les solutions étudiées sont donc 20, 15,38, 10,51, 7,46, 4,46 et 2,56. On aura la relation $V = \varphi(F)$ entre la vitesse V et la fluidité F , si l'on peut déterminer, en fonction de F , le rapport $\frac{\Delta V}{\Delta F}$, ΔF étant la variation de fluidité lorsqu'on passe de la solution à 10 g. p. 100 à une solution de concentration supérieure et ΔV la variation de vitesse correspondante.

Concentration en grammes p. 100 cm ³	Vitesse moyenne	ΔV	Fluidité $\frac{1}{T} \cdot 10^3$	ΔF	$\frac{\Delta V}{\Delta F}$
	cg.	cg.			
10	137		20		
20	125,5	11,5	15,38	4,62	2,48
30	114	23	10,51	9,49	2,42
40	106,5	30,5	7,46	12,54	2,43
50	99	38	4,46	15,54	2,44
60	94	43	2,56	17,44	2,46

⁽¹⁾ Il est nécessaire de remarquer que la température exerce une action appréciable sur la viscosité ; ainsi, pour l'eau distillée, par exemple, la fluidité, égale à 22,22 à 13° 1/4, s'élève à 25,64 à 21° 3/4 ; pour une solution contenant 5g. de saccharose pour 100 cm³, on trouve pour mesures de la fluidité 19,40, 20 et 24,39 aux températures 12°, 14° et 23°.

Le rapport $\frac{\Delta V}{\Delta F}$ est constant ; la vitesse est donc fonction linéaire de la fluidité, et l'on a :

$$V = \alpha F + \beta.$$

α , coefficient angulaire de la droite qui représente les variations de V en fonction de F est égale à $\frac{\Delta V}{\Delta F}$ dont la valeur moyenne est ici 2,446 ; il est facile de déterminer l'ordonnée à l'origine β . Il suffit, en effet, de remplacer V et F dans la formule $V = \alpha F + \beta$ par les valeurs 137 et 20, par exemple, qui mesurent respectivement la vitesse d'hydrolyse et la fluidité de la solution à 10 g. p. 100 de saccharose dans les conditions expérimentales indiquées plus haut. Il vient :

$$137 = 2,446 \times 20 + \beta$$

d'où :

$$\beta = 137 - 2,446 \times 20 = 88,08$$

Si, à partir des constantes $\alpha = 2,446$, $\beta = 88,08$, on calcule les valeurs de la vitesse d'inversion des différents liqueurs, on trouve :

$$V_{20} = 2,446 \times 15,38 + 88,08 = 125,6$$

$$V_{30} = 2,446 \times 10,51 + 88,08 = 113,8$$

$$V_{40} = 2,446 \times 7,46 + 88,08 = 106,3$$

$$V_{50} = 2,446 \times 4,46 + 88,08 = 98,9$$

$$V_{60} = 2,446 \times 2,56 + 88,08 = 94,3$$

alors que les nombres obtenus *expérimentalement* sont 125,5, 114, 106,5, 99 et 94 ; la concordance est parfaite ; c'est donc le facteur *physique* viscosité qui intervient *seul* pour retarder la vitesse d'inversion dans les solutions concentrées.

Pour prévoir la marche d'une hydrolyse dans des conditions déterminées de concentrations en sucre et en ferment, il y a lieu, par conséquent, d'envisager, d'une part, la valeur du rapport $\frac{\text{saccharose}}{\text{sucrase}}$, et, d'autre part, l'influence de la

viscosité. Si le quotient $\frac{\text{saccharose}}{\text{sucrase}}$ est inférieur à une certaine limite, caractéristique de la diastase employée, la réaction s'effectue suivant la loi logarithmique ; au-delà de cette limite, la formule de Wilhelmy cesse d'être applicable et la vitesse, constante au début de la transformation, décroît ensuite. Mais, par ailleurs, la viscosité intervient pour ralentir le phénomène. En solutions moyennes, la viscosité varie peu avec la concentration et son influence est inappréciable⁽¹⁾ : la vitesse d'inversion est alors proportionnelle à la teneur en saccharose ou indépendante de cette teneur suivant la valeur du rapport $\frac{\text{saccharose}}{\text{sucrase}}$. En solutions plus concentrées (au-dessus de 10 p. 100 de saccharose), l'action de la viscosité devient très nette ; si la proportion d'enzyme, n , est, relativement à la concentration en saccharose, a , trop faible pour que la formule logarithmique s'applique (c'est précisément le cas des expériences précédentes), la vitesse décroît à mesure que a augmente, du seul fait de la diminution de fluidité ; au contraire, si l'on hydrolyse des solutions sucrées de concentrations croissantes par une sucrase employée en quantité suffisante pour que la loi de Wilhelmy régie encore la réaction, le retard dû à l'accroissement de la viscosité compensera partiellement l'augmentation de vitesse produite par l'augmentation de concentration en saccharose et les vitesses observées seront moins grandes que ne l'exigerait la proportionnalité à la teneur en sucre des solutions ; malheureusement, les doses de sucrase qu'il faudrait alors utiliser sont trop considérables pour que l'expérimentation soit possible.

(1) Si l'on mesure au viscosimètre d'OSTWALD la fluidité à 12° de solutions sucrées contenant respectivement 1 g. 25, 2 g. 50, 5 g., 7 g. 50 de saccharose p. 100 cm³, on obtient les nombres 20,4, 20, 19,4 et 18,6 ; en présence de 1 cm³ pour 100 d'invertine, les poids de sucre hydrolysés en une demi-heure dans ces différentes liqueurs sont égaux à 27 cg. 5, 27 cg. 5, 27 cg., 26 cg., nombres égaux aux erreurs d'expérience près.

On n'observe rien de semblable dans l'hydrolyse acide ; j'ai traité par différents acides de plus en plus dilués des solutions sucrées contenant de 5 à 60 g. p. 100 de saccharose ; *l'influence de la viscosité est nulle* et la vitesse est rigoureusement proportionnelle à la concentration en sucre cristallisable.

Voici, à titre d'exemples, trois séries d'expériences effectuées avec l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique :

$$1^{\circ} \text{ HCl} = \frac{N}{1000} . \quad \tau = 37^{\circ}.$$

Temps en jours	Poids de sucre hydrolysé dans 100 cm ³						
	a = 5 g. p. 100 cm ³	a = 10 g. p. 100 cm ³	a = 20 g. p. 100 cm ³	a = 30 g. p. 100 cm ³	a = 40 g. p. 100 cm ³	a = 50 g. p. 100 cm ³	a = 60 g. p. 100 cm ³
	g.	g.	g.	g.	g.	g.	g.
1	0,232	0,461	0,925	1,393	1,856	2,316	2,770
3	0,680	1,260	2,715	4,087	5,436	6,817	8,171
6	1,245	2,492	4,986	7,480	9,970	12,459	14,958

$$2^{\circ} \text{ HCl} = \frac{N}{400} . \quad \tau = 37^{\circ}.$$

Temps en jours	Poids de sucre hydrolysé dans 100 cm ³						
	a = 5 g. p. 100 cm ³	a = 10 g. p. 100 cm ³	a = 20 g. p. 100 cm ³	a = 30 g. p. 100 cm ³	a = 40 g. p. 100 cm ³	a = 50 g. p. 100 cm ³	a = 60 g. p. 100 cm ³
	g.	g.	g.	g.	g.	g.	g.
1	0,461	0,920	1,848	2,779	3,700	4,625	5,541
3	1,350	2,718	5,430	8,180	10,850	13,640	16,331
6	2,497	4,979	9,961	14,962	19,975	24,932	29,980

$$30 \text{ SO}^4\text{H}^2 = \frac{N}{1000}. \quad \tau = 37^\circ.$$

Temps en jours	Poids de sucre hydrolysé dans 100 cm ³						
	$a = 5 \text{ g.}$ p. 100 cm ³	$a = 10 \text{ g.}$ p. 100 cm ³	$a = 20 \text{ g.}$ p. 100 cm ³	$a = 30 \text{ g.}$ p. 100 cm ³	$a = 40 \text{ g.}$ p. 100 cm ³	$a = 50 \text{ g.}$ p. 100 cm ³	$a = 60 \text{ g.}$ p. 100 cm ³
1	0,169	0,330	0,668	1,020	1,340	1,652	2,035
3	0,492	0,992	1,989	2,968	3,978	4,970	5,942
6	0,939	1,871	3,750	5,607	7,512	9,350	11,215

Le poids de sucre hydrolysé, après un même temps, dans toutes les solutions d'une même série, est bien proportionnel à a et la viscosité ne joue ici aucun rôle.

L'existence d'une relation simple entre la vitesse d'hydrolyse du sucre de canne par la sucrase et la fluidité des solutions sucrées conduit à une mesure indirecte de la viscosité et permet de suivre, à l'aide du seul polarimètre, les variations de la viscosité des liqueurs sucrées suffisamment concentrées avec la teneur en saccharose.

Soient, en effet, des liqueurs de concentrations a_1, a_2, \dots, a_n , qu'on hydrolyse, à la même température, par une même dose d'enzyme ; la vitesse d'inversion V varie comme la fluidité et peut, dès lors, lui servir de mesure. La courbe obtenue en portant en abscisses les nombres a_1, a_2, \dots, a_n , et en ordonnées les valeurs $\frac{1}{V_1}, \frac{1}{V_2}, \dots, \frac{1}{V_n}$ représentera les variations de la viscosité en fonction de la concentration.

On peut aller plus loin et déterminer la viscosité absolue des différentes solutions pourvu qu'on la mesure pour deux d'entre elles.

Considérons une solution contenant a g. de saccharose p. 100

et s'hydrolysant dans des conditions déterminées, celles précisément qui ont été réalisées dans la construction de la courbe, avec une vitesse V_i ; le nombre Q_i de mm^3 de cette liqueur qui s'écoulent en une seconde par l'orifice d'un tube de longueur l , de faible diamètre D , sous la pression H est donné par la formule de Poiseulle :

$$Q_i = K_i \frac{HD^4}{l};$$

le nombre

$$\eta_i = \frac{\pi}{128K_i} = \frac{\pi HD^4}{128Q_i l}$$

est le coefficient de viscosité, c'est-à-dire « la force à appliquer par cm^2 de surface en supposant que la vitesse du liquide parallèle à la paroi s'accroît de 1 cm. par seconde quand la distance à la paroi s'accroît aussi de 1 cm. » (Bouty).

Supposons alors qu'on ait *mesuré* les coefficients de viscosité η_i et $\eta_{i'}$ de deux solutions dont les concentrations respectives sont a_i et $a_{i'}$; les deux équations :

$$V_i = \alpha \cdot \frac{1}{\eta_i} + \beta$$

$$V_{i'} = \alpha \cdot \frac{1}{\eta_{i'}} + \beta$$

permettent de *calculer* α et β ; si l'on veut maintenant déterminer le coefficient de viscosité η_k de la solution de concentration a_k , on lira sur la courbe la valeur $\frac{1}{V_k}$;

on a :

$$\frac{1}{V_k} = \frac{1}{\alpha \cdot \frac{1}{\eta_k} + \beta} = \frac{\eta_k}{\alpha + \beta \eta_k},$$

d'où :

$$\eta_k = \alpha \cdot \frac{1}{V_k} + \beta \eta_k \cdot \frac{1}{V_k}$$

$$\eta_k \left(1 - \beta \cdot \frac{1}{V_k} \right) = \alpha \cdot \frac{1}{V_k}$$

et enfin :

$$\eta_k = \frac{\alpha \cdot \frac{1}{V_k}}{1 - \beta \frac{1}{V_k}}$$

II. — INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE SUCRASE

Lorsqu'on hydrolyse, à la même température et par une même dose d'invertine, des solutions de saccharose de plus en plus concentrées, il existe un rapport constant entre la diminution de la vitesse de réaction et la diminution de la fluidité.

Comment varie ce rapport avec la teneur en enzyme ?

Des liqueurs sucrées, contenant respectivement 10, 20, 30, 40, 50, 60 g. de saccharose pour 100 cm³, sont hydrolysées, à 19°, par des quantités de sucrase représentées par les nombres 5, 8, 10. ΔF désignant toujours la variation de fluidité lorsqu'on passe d'une solution à 10 g. p. 100 à une solution de concentration supérieure et ΔV la variation de vitesse correspondante, *les valeurs moyennes du rapport $\frac{\Delta V}{\Delta F}$, égales respectivement à 2,446, 3,92 et 4,90 sont entre elles comme les nombres 5, 8, 10 qui mesurent les concentrations en sucrase.*

On pouvait d'ailleurs prévoir aisément ce résultat. La viscosité des solutions reste la même dans les trois séries d'expériences ; la vitesse d'inversion est proportionnelle à la quantité de sucrase, puisque, dans tous les cas étudiés, le saccharose est en grand excès relativement à l'enzyme ; il s'ensuit donc que les valeurs du rapport $\frac{\Delta V}{\Delta F}$ doivent croître comme la teneur en enzyme.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DES PRODUITS DE LA RÉACTION

Tous les auteurs ont reconnu l'action retardatrice exercée par les produits de la réaction, glucose, lévulose, sucre interverti, sur l'hydrolyse du saccharose par la sucrase (¹).

Duclaux attribuait à l'accumulation du sucre interverti dans les solutions la diminution de la vitesse d'hydrolyse après transformation d'une proportion suffisante de saccharose.

Pour Tammann, l'inversion diastasique du sucre de canne était une réaction incomplète, progressant davantage si l'on éliminait les produits d'hydrolyse, retardée par conséquent par l'addition de ceux-ci ; mais cette hypothèse de la réversibilité de l'enzyme ne saurait être admise ; l'expérience prouve en effet que les solutions sucrées, même très concentrées en saccharose et en sucre interverti, s'hydrolysent totalement par la sucrase, tout aussi bien que par les acides, pourvu qu'on se mette à l'abri des actions microbiennes ; de plus, le lévulose retarde la vitesse plus que le glucose, fait incompatible avec la théorie de la réversibilité.

D'après V. Henri, le glucose, le lévulose, le sucre interverti ralentissent le phénomène, et le retard apporté est d'autant plus considérable que la concentration des produits d'hydrolyse est plus grande et la proportion de saccharose plus faible. Il en conclut que la diastase doit contracter avec le saccharose et les principes réducteurs deux combinaisons donnant lieu chacune à un équilibre ; en appliquant deux fois la loi d'action de masse, il trouve, pour la vitesse ini-

(¹) H. COLIN et A. CHAUDUN (*C. R. Ac. Sc.*, t. CLXIX, 1919, p. 849).

tiale d'inversion d'une solution contenant, pour 100 cm³, a g. de saccharose et i g. de sucre interverti :

$$V_0 = \frac{Ka}{1 + ma + ni}$$

m et n étant deux constantes entières et positives, déterminées empiriquement et dépendant du milieu et de la température ; pour $i = 0$, on aurait :

$$V'_0 = \frac{Ka}{1 + ma} ;$$

la diminution de vitesse due à la présence du sucre interverti est donc :

$$\rho = V'_0 - V_0 = Ka \left[\frac{1}{1 + ma} - \frac{1}{1 + ma + ni} \right]$$

$$\rho = \frac{Knai}{1 + 2ma + m^2a^2 + mnai}.$$

Nous allons rechercher si cette formule exprime bien, comme l'annonce V. Henri, que ρ est fonction croissante de i et fonction décroissante de a . Si l'on calcule les dérivées partielles de ρ , on a :

$$\frac{\partial \rho}{\partial i} = \frac{Kna(1 + 2ma + m^2a^2 + mnai) - mna.Knai}{(1 + 2ma + m^2a^2 + mnai)^2}.$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial i} = Kna \left(\frac{1 + ma}{1 + 2ma + m^2a^2 + mnai} \right)^2.$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial a} = \frac{Kni(1 + 2ma + m^2a^2 + mnai) - Knai(2m + 2m^2a + mni)}{(1 + 2ma + m^2a^2 + mnai)^2}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial a} = \frac{Kni(1 - m^2a^2)}{(1 + 2ma + m^2a^2 + mnai)^2}.$$

$\frac{\partial \rho}{\partial i}$ est positif ; ρ croît donc avec i ; $\frac{\partial \rho}{\partial a}$, au contraire, est négatif, sauf pour $a < \frac{1}{m}$. La limite inférieure des valeurs de a pour lesquelles la formule de V. Henri est applicable dépendrait donc de la valeur choisie pour m , résultat inad-

missible. Une objection plus sérieuse encore se présente ; si la diastase est en proportion telle qu'elle reste en excès par rapport au saccharose, même après qu'une partie en aura été fixée par le sucre interverti, celui-ci ne devra avoir aucune action retardatrice sur la marche de l'hydrolyse, puisque la vitesse est, dans ce cas, indépendante de la quantité d'enzyme mise en jeu. Or, l'expérience montre que le sucre interverti retarde toujours la réaction, même à faible concentration et quelle que soit la teneur en sucrase. Il faut donc recourir à une autre interprétation.

J'ai étudié, dans le chapitre précédent, l'influence de la viscosité sur la vitesse d'hydrolyse dans les solutions suffisamment concentrées en saccharose, et j'ai démontré qu'à l'augmentation de viscosité due à l'accroissement de concentration correspond une diminution de la vitesse de réaction, cette vitesse étant fonction linéaire de la fluidité.

Il est de toute évidence que, une solution de saccharose devenant plus visqueuse par l'addition de glucose, de lévulose ou de sucre interverti, l'augmentation de viscosité devra entraîner une diminution de la vitesse d'hydrolyse. Ou bien la vitesse décroîtra comme la fluidité et, dans ce cas, on aura la preuve que les produits d'inversion agissent du seul point de vue physique ; ou bien les variations de la vitesse et celles de la fluidité suivront des lois différentes et l'on sera en présence d'un phénomène plus complexe.

I. — ACTION DU SUCRE INTERVERTI

a) *Action de doses croissantes de sucre interverti sur une même solution de saccharose.* — Si l'on oppose à une même quantité de saccharose des doses croissantes de sucre interverti, on constate que la diminution de vitesse augmente avec la teneur en sucre interverti ; de plus, la comparaison des variations de la vitesse d'inversion et de la fluidité

prouve que le rapport $\frac{\Delta V}{\Delta F}$ garde la même valeur lorsqu'on augmente progressivement le poids de sucre interverti ; c'est en effet ce qu'indique le tableau ci-dessous :

Conditions expérimentales :

$$a = 5 \text{ gr. p. } 100 ; \tau = 19^0$$

Concentration en sucre inverti (p. 100)	V	ΔV	F	ΔF	$\frac{\Delta V}{\Delta F}$
g.	cg.	cg.			
0	99		22,22		
6,15	88,3	10,7	19,23	2,99	3,58
12,30	76,9	22,1	16,13	6,09	3,63
24,60	57	42	10,63	11,59	3,62
36,90	42,8	56,2	6,49	15,73	3,57

On obtient des résultats identiques avec des solutions de saccharose plus concentrées, et, quelle que soit la concentration en saccharose, *l'addition de sucre interverti retarde la réaction, la diminution de vitesse étant proportionnelle à la diminution de fluidité.*

b) *Action d'une même dose de sucre interverti sur des solutions de saccharose de concentrations différentes.* — Une quantité déterminée de sucre interverti ralentit d'autant plus l'hydrolyse diastasique d'une solution sucrée que la teneur en saccharose est plus faible. C'est en effet ce qu'on déduit facilement de l'expérience suivante. On hydrolyse, dans des conditions rigoureusement identiques de concentration en sucrase et de température, deux solutions sucrées contenant respectivement 5 g. p. 100 et 20 g. p. 100 de sucre cristallisable et l'on mesure, dans les deux cas, la vitesse moyenne et la fluidité ; on fait une deuxième détermination lorsque l'inversion s'effectue en présence de 25 g. p. 100 de

sucre interverti. Les résultats obtenus sont consignés ci-dessous.

Composition des liqueurs	V	F	$\frac{\Delta V}{\Delta F}$
Saccharose : 5 g. p. 100 cm ³ . . .	cg. 43,3	19,60	
Saccharose : 5 g. p. 100 + Sucre interverti : 25 g. p. 100 . . .	16,7	7,63	2,22
Saccharose : 20 g. p. 100 . . .	33,3	13,33	
Saccharose : 20 g. p. 100 + Sucre interverti : 25 g. p. 100 . . .	12,3	3,81	2,20

L'addition de 25 g. p. 100 de sucre interverti à une solution de saccharose à 5 p. 100 a donc eu pour effet de réduire de 26 cg. 6 la vitesse d'inversion, alors que la diminution de vitesse n'est que de 21 cg. si l'on oppose le même poids de sucre interverti à 20 g. p. 100 de sucre cristallisable ; corrélativement, la diminution de fluidité, égale à 11,97 dans le premier cas, s'abaisse à 9,52 dans le second. Le rapport $\frac{\Delta V}{\Delta F}$ est d'ailleurs le même, et l'on retrouve bien la loi $V = \alpha F + \beta$.

II. — ACTION COMPARÉE DU GLUCOSE ET DU LÉVULOSE

On prépare des solutions sucrées contenant respectivement 5 g. p. 100 de saccharose, 5 g. p. 100 de saccharose et 5 g. p. 100 de glucose, 5 g. p. 100 de saccharose et 5 g. p. 100 de lévulose ; on les hydrolyse, à la même température, par la même dose de sucrase. On constate que la réaction s'opère plus lentement dans la seconde liqueur que dans la première, dans la troisième que dans la seconde.

Conditions expérimentales :

$$n = 2 \text{ cm}^3 \text{ p. } 100 ; \tau = 14^0$$

Composition des liqueurs	V	F	$\frac{\Delta V}{\Delta F}$
	cg.		
Saccharose : 5 g. p. 100 cm ³ . . .	62,4	20	
Saccharose : 5 g. p. 100 + gluco- se : 5 g. p. 100	55,8	18,31	3,90
Saccharose : 5 g. p. 100 + Lévu- lose : 5 g. p. 100.	53,1	17,63	3,91

Lorsqu'on passe de la première solution à la seconde, le poids de sucre hydrolysé en une demi-heure diminue de 6 cg. 6, la variation de fluidité étant 1,6g. Entre la première et la troisième solutions, les variations de vitesse et de fluidité sont respectivement égales à 9 cg. 3 et 2,37.

En calculant le rapport $\frac{\Delta V}{\Delta F}$, on trouve 3,90 et 3,91, valeurs égales à $\frac{1}{300}$ près. La vitesse a bien varié comme la fluidité.

Donc, dans tous les cas étudiés, la vitesse d'hydrolyse est fonction linéaire de la fluidité et il faut attribuer à l'augmentation de la viscosité le retard apporté à l'inversion diastatique du saccharose par la présence des produits de la réaction qui n'interviennent pas autrement que ne le ferait un corps neutre quelconque, glycérine, albumine, mannite, urée.

Les particularités qui caractérisent l'action des produits d'hydrolyse sur la vitesse d'inversion et que certains auteurs ont voulu interpréter par des hypothèses d'équilibres chimiques peuvent, dès lors, s'expliquer par la seule considération des variations de la viscosité.

Tout d'abord, il est évident que le retard observé doit être d'autant plus grand, pour une même teneur en saccharose,

que la quantité de sucre interverti est plus considérable, puisque la viscosité des solutions sucrées est fonction croissante de leur concentration.

On peut aussi prévoir théoriquement que le retard dû à l'addition d'un même poids de sucre interverti est fonction décroissante de la concentration en sucre cristallisable. Soit, en effet, une solution de saccharose de concentration a ; sa vitesse d'hydrolyse, dans certaines conditions déterminées, est V et sa fluidité est proportionnelle à $\frac{1}{T}$, T étant la durée d'écoulement du volume liquide contenu dans le viscosimètre d'Ostwald. En présence de i g. de sucre interverti, la vitesse ne sera plus que V_1 , la fluidité pouvant être mesurée par $\frac{1}{T_1}$ et l'on aura :

$$V - V_1 = k \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Soit, d'autre part, une liqueur contenant a' g. p. 100 de sucre cristallisable, a' étant supérieur à a . Dans les mêmes conditions que précédemment, la fluidité est proportionnelle à $\frac{1}{T'}$ avec $T' > T$ et, par suite, la vitesse d'hydrolyse, V' , est inférieure à V ⁽¹⁾. Si l'on ajoute i g. de sucre interverti, la vitesse prend la valeur $V'_1 < V'$ tandis que la fluidité devient $\frac{1}{T'_1}$, ($T'_1 > T'$). Or, l'expérience montre que, pour une même augmentation de la concentration en sucre, les variations de $\frac{1}{T}$ sont d'autant moins rapides que T est plus grand ; on a donc :

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T'_1} < \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1},$$

et, corrélativement :

$$V' - V'_1 < V - V_1.$$

(1) On se place toujours, au cours de cette étude, dans le cas où le saccharose est en grand excès par rapport à l'enzyme.

Il s'ensuit donc que le retard dû à la présence d'une quantité déterminée de sucre interverti doit être d'autant plus grand que la concentration en saccharose est plus faible.

Enfin, le fait qu'une quantité donnée de lévulose ralentit l'inversion plus que la même quantité de glucose s'explique par la différence de viscosité de ces deux corps.

Il importe de remarquer que, à l'encontre de l'inversion diastasique, l'hydrolyse acide n'est nullement retardée si l'on diminue la fluidité des solutions sucrées ; j'ai effectué plusieurs séries d'expériences en ajoutant des quantités de plus en plus grandes de glucose, de lévulose, de sucre interverti, de glycérine à des solutions de saccharose de diverses concentrations sans observer jamais aucun retard dans l'inversion de ces liqueurs sous l'action des acides.

CHAPITRE V

INTERPRÉTATION THÉORIQUE DES RÉSULTATS

Les résultats de l'étude expérimentale qui précède peuvent se résumer en quelques propositions :

1° Si le rapport $\frac{\text{saccharose}}{\text{sucrase}}$ est inférieur à une limite déterminée, caractéristique de la solution diastasique employée, l'hydrolyse s'effectue suivant la loi logarithmique, la vitesse étant proportionnelle à la concentration initiale en sucre cristallisable, a , et indépendante de la teneur en enzyme, n .

2° Quand le quotient $\frac{\text{saccharose}}{\text{sucrase}}$ dépasse cette limite, la formule de Wilhelmy cesse d'être applicable ; la vitesse d'inversion, constante au début de la réaction, décroît ensuite et

le rapport $\frac{\frac{\Delta x}{\Delta t}}{a - x}$ de la vitesse moyenne à la concentration

moyenne pendant l'intervalle de temps considéré, conserve alors une valeur fixe. La vitesse d'hydrolyse est, pendant la première phase de la transformation, proportionnelle à n et indépendante de a , tant que a reste inférieur à 10 g. p. 100 cm³ environ ; au-delà de cette valeur, le phénomène subit un retard appréciable du fait de l'augmentation de viscosité résultant de l'augmentation de concentration et la vitesse est alors fonction linéaire de la fluidité.

3° Les produits d'inversion agissent du seul point de vue physique ; en présence de glucose, de lévulose, de sucre interverti, les solutions de saccharose, devenant plus visqueuses, s'hydrolysent plus lentement, la diminution de vitesse étant proportionnelle à la diminution de fluidité. Le retard est d'autant plus grand que la quantité des produits d'inversion est elle-même plus considérable et la proportion de saccharose plus faible.

La vitesse initiale V_0 de la réaction dépend donc de a et de n et, si l'on fait varier simultanément a et n , le point figuratif de cette vitesse se déplace sur une surface. Suivant que l'on coupe cette surface par des plans $n = c^{te}$ ou par des plans $a = c^{te}$, on obtient des courbes représentant les variations de V_0 en fonction de a (fig. 1) ou en fonction de n (fig. 2).

$$V_0 = f(a)$$

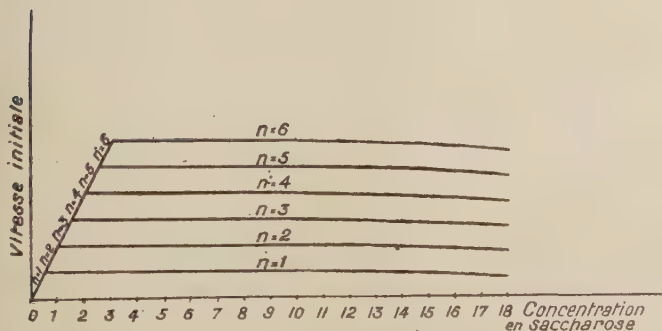


Fig. 1

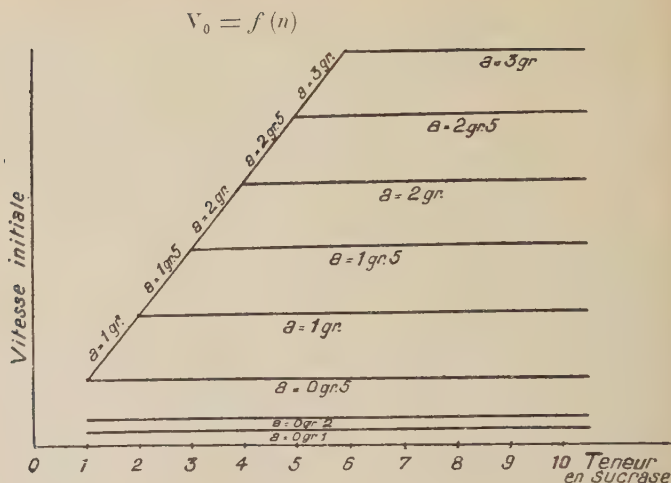


Fig. 2

Si l'on compare l'hydrolyse diastasique à l'hydrolyse acide, on constate des différences essentielles :

a) Dans les limites de concentrations où l'expérimentation est possible, l'inversion acide du saccharose suit *toujours* la loi de Wilhelmy.

b) La vitesse est sensiblement proportionnelle au produit des concentrations en sucre et en catalyseur, alors que, dans l'hydrolyse diastasique, elle n'est proportionnelle qu'à l'un des deux facteurs, abstraction faite, bien entendu, des perturbations dues à la viscosité lorsqu'on s'adresse aux liqueurs concentrées.

c) L'hydrolyse du saccharose par un acide ne subit aucun retard du fait de la viscosité, soit qu'on augmente la teneur en sucre cristallisable, soit que la réaction s'effectue en présence de glucose, de lévulose, de sucre interverti ou de corps quelconques dont le rôle est de diminuer la fluidité.

Faut-il conclure de là que la transformation du saccharose en sucre interverti sous l'action de la sucrase et la même transformation provoquée par les acides sont deux phéno-

mènes très dissemblables, sans aucun point commun, et doit-on renoncer à considérer le premier comme une réaction catalytique obéissant aux lois de la chimie générale ? Est-il possible, au contraire, d'appliquer ces lois générales et d'édifier une théorie susceptible de rendre compte de toutes les particularités observées ?

On peut interpréter les résultats établis précédemment en supposant que la sucrase s'unit transitoirement au saccharose, la vitesse de formation étant infiniment grande par rapport à la vitesse de décomposition ⁽¹⁾.

Soit, en effet, une solution contenant, pour 100 cm³, a g. de saccharose et n cm³ d'une diastase déterminée ; soit, d'autre part, μ le nombre de cm³ de la même diastase que peuvent fixer a g. de sucre cristallisable.

Supposons d'abord que n soit supérieur à μ , ce que nous exprimerons en disant que l'enzyme est en excès par rapport au sucre. μ cm³ de sucrase s'unissent instantanément à la totalité du sucre, $(n - \mu)$ cm³ restant inutilisés ; le corps intermédiaire formé se décompose alors d'après la formule :

(1) Combinaison intermédiaire = sucre interverti + diastase.

La transformation est complète et s'effectue suivant la loi d'action de masse, la vitesse devant diminuer, par conséquent, dès le début de la réaction (cas de la loi logarithmique, p. 314-315).

Vient-on à augmenter la teneur en diastase, le volume d'enzyme qui n'entre pas en jeu devient plus grand, mais aucun changement ne se produit dans la marche du phénomène et la vitesse est indépendante de la concentration en catalyseur (p. 320). Si, au contraire, on fait croître a , la sucrase restant toujours en excès, il se forme une quantité plus considérable de la combinaison intermédiaire, et, d'après la loi d'action de masse, la vitesse augmente propor-

(1) H. COLIN et A. CHAUDUN (*C. R. Ac. Sc.*, t. CLXVII, 1918, p. 338).

tionnellement à l'accroissement de cette quantité, c'est-à-dire à l'accroissement de \bar{a} (p. 319).

Considérons maintenant le cas où n est plus petit que μ . Soit a_1 le nombre de grammes de sucre susceptibles de s'unir aux $n \text{ cm}^3$ de diastase ; le corps intermédiaire se forme instantanément ; mais, cette fois, il reste en solution $(a - a_1)$ grammes de saccharose non combiné ; la décomposition du produit transitoire commence aussitôt d'après la formule (1), et la vitesse doit être constamment proportionnelle à la concentration moléculaire du premier membre ; la combinaison saccharose + sucrase se reforme au fur et à mesure de sa destruction ; sa concentration reste donc la même tant que l'excès de sucre n'a pas disparu : corrélativement, la vitesse demeure constante jusqu'à ce que $(a - a_1)$ g. de saccharose aient été intervertis ; à partir de ce moment, l'application de la loi d'action de masse permet de prévoir une diminution de la vitesse d'hydrolyse, cette vitesse devant être proportionnelle, à chaque instant, à la quantité de la combinaison intermédiaire, c'est-à-dire au poids de sucre cristallisable non encore transformé.

Quelle doit être l'influence de la concentration en sucre et de la concentration en enzyme dans cette hypothèse de la formation d'une combinaison intermédiaire, lorsque le saccharose est en excès par rapport à la diastase ?

Si, la teneur en sucrase, n , conservant la même valeur, on augmente a , cet accroissement de la concentration en sucre laisse inaltérée la concentration moléculaire du premier membre de l'équation (1), puisqu'il suffisait déjà de a_1 g. de sucre cristallisable pour fixer tout l'enzyme : il s'ensuit que la vitesse de transformation ne peut s'accroître et doit être indépendante de a , à condition, toutefois, qu'on reste dans les limites où la viscosité n'intervient pas (p. 322). De plus, si l'on hydrolyse par la même quantité de sucrase, n , des solutions de concentrations croissantes a' , a'' , a''' , etc., plus grandes que a_1 , on devra s'attendre à voir croître

comme les nombres a' , a'' , a''' , etc., les temps pendant lesquels la vitesse conserve, dans les différentes liqueurs, une valeur constante, la période logarithmique commençant lorsque le poids de sucre non hydrolysé atteint la valeur a_1 (p. 324).

Donnons maintenant à n des valeurs de plus en plus grandes, a restant fixe ; la concentration du premier membre de l'équation (1) croît comme la teneur en sucrase, le saccharose étant toujours supposé en excès ; la vitesse variera donc avec n et lui sera proportionnelle ; mais, cette fois, elle demeurera constante pendant un temps d'autant moins long que la proportion d'enzyme sera plus forte et, si l'expérimentation rigoureuse était possible, on devrait pouvoir constater que les poids de saccharose restant dans chaque solution au moment où la vitesse commence à décroître sont proportionnels à n (p. 325).

Il serait actuellement prématuré de conclure à l'existence d'une combinaison intermédiaire saccharose + sucrase, qu'il s'agisse d'un composé chimique ou d'un composé d'adsorption (1). Il est du moins intéressant de remarquer que cette hypothèse de la formation d'un corps transitoire, complétée par l'introduction de la viscosité, permet d'interpréter très simplement toutes les particularités de l'inversion diastatique : loi mathématique de l'hydrolyse différente suivant la valeur du rapport $\frac{\text{saccharose}}{\text{sucrase}}$, influence de la seule concentration en sucre sur la vitesse d'hydrolyse pour les faibles valeurs de ce rapport, influence de la teneur en sucrase à l'exclusion de la quantité de saccharose lorsque le quotient $\frac{\text{saccharose}}{\text{sucrase}}$ est supérieur à une certaine limite, diminution de la vitesse de transformation avec la proportion de sucre cristallisable dans les solutions concentrées, action retardatrice des produits d'inversion.

(1) BAYLISS (*The nature of Enzyme Action*).

TABLE DES MATIÈRES

TOME XIII (9^e SÉRIE)

	Pages
Synthèse biochimique des disaccharides : glucobioses, galactobioses, par E. BOURQUÉLOT	5
Contribution à l'étude des chloroformiates de méthyle chlorés, par MM. A. KLING, D. FLORENTIN, A. LAS-SIEUR et R. SCHMUTZ	44
Sur quelques combinaisons du zirconium et sur l'hydrolyse de ses sels, par Ed. CHAUVENET	59
Synthèse d'acides par l'action des anhydrides d'acides sur des alcools à noyau pyranique. Remplacement de l'oxydryle par les radicaux éthyloïque — $\text{CH}^2\text{CO}^2\text{H}$ ou alkyléthyoïque — $\text{CH} \begin{matrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{R} \end{matrix}$, par R. FOSSE	87
Synthèse d'acides monobasiques par l'action de l'acide malonique sur les benzhydrols substitués. Remplacement de l'OH par le radical éthyloïque $\text{CH}^2\text{CO}^2\text{H}$, par R. FOSSE	105
Sur les propriétés des mixtes sélénium et antimoine, par H. PÉLABON	121
Synthèse d'acides bibasiques par l'action de l'acide malonique sur les hydrols. Remplacement de l'oxydryle par le radical propyldioïque — $\text{CH} \begin{matrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$, par R. FOSSE	154
Nouvelles méthodes de synthèse des nitriles par catalyse, par Alphonse MAILHE	183
Recherches sur les dérivés chlorés du formiate et du carbonate de méthyle, par MM. V. GRIGNARD, G. RIVAT et Ed. URBAIN	229

	Pages
Oxydation catalytique des alcools par l'emploi des oxydes métalliques et des métaux divisés, par M. J.-B. SENDERENS	266
Recherches sur la houille et les gaz provenant de sa distillation, par M. Léo VIGNON	284
Recherches physico-chimiques sur l'inversion diastatique du saccharose, par A. CHAUDUN	301

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XIII DE LA 9^e SÉRIE

Le Gérant : F. AMIRAULT.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNEAUD ET C^{ie}.

SOMMAIRE

du N° de MAI-JUIN 1920

Recherches sur les dérivés chlorés du formiate et du carbonate de méthyle, par MM. V. Grignard, G. Rivet et Ed. Urbain	229
Oxydation catalytique des alcools par l'emploi des oxydes métalliques et des métaux divisés, par M. J.-B. Senderens	266
Recherches sur la houille et les gaz provenant de sa distillation, par M. Léo Vignon.	284
Recherches physico-chimiques sur l'inversion diastasique du saccharose, par Andrée Chaudun	301

MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS-VI^e

Vient de paraître :

TRAITÉ DE CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Méthodes et règles pour l'examen chimique
des principaux produits industriels et alimentaires

PAR

Le professeur VITTORIO VILLAVECCHIA

Traduit en français et annoté par Paul NICOLARDOT, docteur ès sciences,
membre de la Commission Internationale d'analyse.

Tome I, 1 vol. de 526 pages, avec 58 figures et 51 gravures dans le
texte 24 fr. net

Le Tome II paraîtra en Septembre 1920.

COLLECTION
LES LEÇONS DE LA GUERRE

Viennent de paraître :

"Les leçons militaires de la guerre", par le Commandant breveté **Bouvard**,
préface par le Maréchal PÉTAÏN. 1 volume de 320 pages. 9 fr. net

L'industrie française, L'œuvre d'hier, l'effort de demain,
par **Léon Guillet**, Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers et à l'École Centrale, Directeur des
Études techniques au Ministère du Commerce et de l'Industrie, et
Jean Durand, Professeur suppléant à l'École Centrale. 1 volume
de 284 pages avec 38 figures 9 fr. net

"Alimentation et Ravitaillement", par **R. Legendre**,
Docteur ès Sciences. Préface par Ch. RICHET, Membre de l'Institut. 1 volume de
327 pages 8 fr. net

L'Aéronautique. Hier. Demain, par le Commandant **Orthlieb**.
Préface par le Commandant WATEAU. 1 volume
de 292 pages 9 fr. net

Marine & guerre navale, par le Commandant de Frégate
J. Vaschalde. Préface de
Jules Cels, ancien Sous-Secrétaire d'État à la Marine de Guerre,
Vice-Président de la Commission de la Marine Militaire à la Cham-
bre des Députés. 1 volume de 326 pages 9 fr. net

Volumes sous presse :

La Chimie et la guerre. La Science et l'Avenir,
par **Ch. Moureu**, Professeur au Collège de France, Membre de
l'Académie des Sciences et de l'Académie de Médecine.

Le Commerce français, par **Daniel Serruys**, Professeur à
l'École des Hautes Études, Directeur
de l'Information Économique au Ministère du Commerce et de
l'Industrie.

Le Crédit et les Banques, par **Germain Martin**, Corres-
pondant de l'Institut, Profes-
seur à la Faculté de droit de Paris.

La Politique étrangère, par **Pertinax**.